



Les déséquilibres radioactifs ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra : discussions sur les sources et processus responsables du volcanisme de la Cordillère des Andes et sur la déglaciation en Islande

Jérôme Chmeleff

► To cite this version:

Jérôme Chmeleff. Les déséquilibres radioactifs ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra : discussions sur les sources et processus responsables du volcanisme de la Cordillère des Andes et sur la déglaciation en Islande. Géochimie. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21601 . tel-00011187

HAL Id: tel-00011187

<https://theses.hal.science/tel-00011187>

Submitted on 12 Dec 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'ordre : 1601

Université Blaise Pascal
(U.F.R de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°460

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
Spécialité : Géochimie

Par

Jérôme CHMELEFF

Diplomé d'études approfondies

Les déséquilibres radioactifs ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra : discussions sur les sources et processus responsables du volcanisme de la Cordillère des Andes et sur la déglaciation en Islande

Soutenue publiquement le 28 Octobre 2005 devant la commission d'examen composée de :

M. Condomines	Professeur, LDL, Montpellier	Rapporteur
F. Chabaux	Professeur, EOST, Strasbourg	Rapporteur
H. Martin	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Examineur
P. Schiano	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Président
O. Sigmarsson	Directeur de Recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

N°d'ordre : 1601

Université Blaise Pascal
(U.F.R de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°460

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
Spécialité : Géochimie

Par

Jérôme CHMELEFF

Diplomé d'études approfondies

Les déséquilibres radioactifs ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra : discussions sur les sources et processus responsables du volcanisme de la Cordillère des Andes et sur la déglaciation en Islande

Soutenue publiquement le 28 Octobre 2005 devant la commission d'examen composée de :

M. Condomines	Professeur, LDL, Montpellier	Rapporteur
F. Chabaux	Professeur, EOST, Strasbourg	Rapporteur
H. Martin	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Examineur
P. Schiano	Professeur, LMV, Clermont-Ferrand	Président
O. Sigmarsson	Directeur de Recherche, LMV, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

« *L'important n'est pas d'avoir ce que l'on veut mais de vouloir ce que l'on a* » (proverbe hongrois)

« *Si ton labeur est dur, et si tes résultats sont minces, rappelle-toi qu'un jour le grand chêne a été un gland comme toi* » (maxime populaire française)

Voici venu, le temps, des remerciements (sur un air connu de ma génération)...

Tout d'abord et en cédant à la tradition je me dois de remercier les directions successives du laboratoire Magmas et Volcans de m'avoir accueilli dans leurs murs et au sein de l'équipe de géochimie et de ses installations.

Je remercie également les membres de mon jury (Michel Condomines, François Chabaux, Hervé Martin et Pierre Schiano) d'avoir accepté de juger ce travail, mais au delà de cela, d'avoir permis une discussion intéressante, intense et parfois passionnée, autour de mes résultats au moment de la soutenance et de me permettre d'améliorer l'interprétation de certains de ces résultats dans l'optique de publications futures.

Olgeir Sigmarsson doit être également remercié ici à plus d'un titre. Kæri Olgeir. Mínar bestu þakkir fyrir að leiða mig í allan sannleikann um gildi góðra iðurstaðna og hversu mikilvægt er að vinna með áreiðanleg gögn. Þau eru jú grunnur vísindanna. Einnig þakka ég þér fyrir að kynna mér Ísland og fyrir að gera mér kleift að dvelja þar stuttan tíma, nægilega langan þó til að gera mér grein fyrir að þangað er vel þess virði að snúa aftur. Betri leiðsögumann held ég að erfitt sé að finna og vinnan úti á mörkinni veitti mér aukinn styrk þegar mikil þörf var á. - Já ég vil bara þakka þér fyrir allt. Ég hef þroskast og lært bæði mikið og margt undir leiðsögn þinni og sú reynsla sem þú hefur veitt mér hefur gefið doktorsnáminu sem ég er nú að ljúka bæði auknar víddir og dýptir.

Je tiens également à remercier certaines personnes au sein du laboratoire pour avoir, chacune à sa manière, amélioré considérablement le quotidien, que cela soit au niveau du travail aussi bien que du côté humain. Dans le désordre :

Delphine, Chantal, Karine et les Jean-Luc qui m'ont toujours aidé quand j'ai pu avoir besoin d'eux avec toutes leurs compétences et leur gentillesse.

Régis pour les divers coups de main, les discussions et les prises de tête autour de photos !

Pierre Schiano pour les différentes aides qu'il a pu m'apporter et pour faire partie de ces gens qui donnent un visage réellement humain à la recherche, sans pour autant sacrifier à la qualité.

François pour sa bonne humeur (entre autres choses) et Tahar pour m'avoir montré tous les bons côtés de ma future vie en Allemagne.

Annett pour son aide précieuse pour mon futur.

Bergrün pour la traduction !!!

Les (nombreux, 4 ans c'est long) thésards (et leur périphérie proche) croisés durant mon séjour dans leur ensemble mais en particulier à Muriel, Fabien, Jean-François, Estelle, Marca, Manue, Perrine, Philippe, Erwan, Nico et les deux Séverine.

Je ne terminerai pas cette lithanie (que je voulais pourtant aussi courte que possible) sans remercier mes familles. Ma famille au sens littéral qui m'a permis, grâce notamment à un soutien sans faille d'en arriver là. Ma famille de cœur, qui s'aggrandie avec le temps (certains ajouts sont à mettre au crédit de mes rencontres au laboratoire bien sûr) pour, elle aussi, être là quand il faut, en espérant être toujours là quand je le devrai.

Enfin, le plus important à mes yeux car les plus belles découvertes durant cette thèse ne sont pas directement du fait de mes recherches, et parce que j'aime penser que c'est un petit peu, indirectement, grâce aux déséquilibres que j'ai trouvé mon équilibre : Merci à elle.

SOMMAIRE

- Introduction générale	5
- Chapitre I : Les déséquilibres radioactifs.....	9
I.1 – Les chaînes de l’uranium	11
I.1.1 - L’équilibre séculaire	14
I.2 - Le déséquilibre radioactif	15
I.3 - La datation des phénomènes géologiques.....	16
I.3.1 - L’évolution du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) dans le temps	16
I.3.2 - La méthode de l’isochrone interne	17
I.4 - Les déséquilibres comme traceurs de sources et de processus.....	21
I.4.1 - Traçage de sources.....	21
I.4.1.1 – Les modèles de fusion partielle indépendants du temps : le traçage direct des sources.	21
I.4.1.2 – Les modèles de fusion partielle dépendants du temps	22
I.4.2 - Les processus	23
- Chapitre II : Techniques analytiques.....	27
II.1 - Préparation des échantillons et tri des minéraux	29
II.2 - Attaque acide.....	33
II.3 – La séparation chimique	37
II.3.1 – Principe de la séparation.....	37
II.3.2 – Principe de la dilution isotopique	38
II.3.3 – Teneurs en uranium et thorium.....	42
II.3.4 – Teneurs en baryum	43
II.3.5 – Rapports isotopiques d’uranium et de thorium.....	44
II.3.6 – Le Radium	46
II.4 - La spectrométrie de masse à thermo-ionisation.....	49
II.4.1 - Principe général de la spectrométrie et spécificité des mesures des séries de l’uranium	49
II.4.2 - Le Baryum.....	50
II.4.3 - Le Radium	52

II.4.4 – Les teneurs en uranium et thorium	54
II.4.5 – Les isotopes de l’uranium.....	57
II.4.6 – Les isotopes du thorium.....	60
II.4.6.1 – Sensibilité en abondance et filtre WARP	60
II.4.6.2 – Gain	62
II.4.6.3 – Tests et reproductibilité du standard Th S1	63
II.4.6.4 – Conditions d’acquisition du rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$	67
II.5 – Erreurs affichées	68
 - Chapitre III - Partie A : Datation des coulées de lave récentes - Les glaciations en Islande	 69
III.A.1 – Islande	71
III.A.1.1 – Contexte géodynamique	71
III.A.1.2 – Manifestations du volcanisme	73
III.A.1.3 – Effets des périodes de glaciation/déglaciation	75
III.A.1.4 – Pétrologie.....	76
III.A.1.5 – Péninsule de Reykjanes	76
III.A.1.6 – Iles de Vestmann	78
III.A.2 – Les veines de ségrégation	80
III.A.2.1 – Description des veines de ségrégation.....	80
III.A.2.2 – Formation des veines de ségrégation.....	82
III.A.2.3 – Avantages de ce type de structures particulières.....	84
III.A.3 – Datations de coulées de lave en Islande et implications sur les glaciations et le paléomagnétisme.	86
III.A.3.1 – La péninsule de Reykjanes	86
III.A.3.1.1 – La région de Reykjavik – Arbæjarhraun	86
III.A.3.1.2 – L’excursion magnétique de Skálamælifell	91
III.A.3.1.3 – L’ouest de la péninsule – contraintes sur l’étendue du glacier lors du maximum de glaciation de la période de Würm.	97
III.A.3.2 – L’île d’Heimaey	99
III.A.4 – Les contraintes sur les déglaciations en Islande apportées par les déséquilibres	104
 - Chapitre III - Partie B : Traçage des sources magmatiques. Echelle de temps des transferts de magmas - La Cordillère des Andes	 107
III.B.1 – Les sources du volcanisme d’arc	110
III.B.1.1 – La participation des fluides.....	112

III.B.1.2 – La fusion partielle de la croûte océanique plongeante	117
III.B.1.3 – Les déséquilibres radioactifs comme critère de reconnaissance des sources	119
III.B.2 – La cordillère des Andes : un laboratoire géant	121
III.B.2.1 – La zone volcanique australe	123
III.B.2.2 – La zone volcanique sud	123
III.B.2.3 – La zone volcanique centrale	124
III.B.2.4 – La zone volcanique nord.....	125
III.B.3 – Utilisation des déséquilibres radioactifs pour contraindre les sources, processus et les temps de transferts lors de la formation des laves de l’arc Andin.....	126
III.B.3.1 – Evolution des déséquilibres dans le temps : Llaima et Villarrica.....	134
III.B.3.2 – La quantité de fluides reliée à la productivité ? Comparaison SVZ /Villarrica-Llaima.....	137
III.B.3.3 – Le cas particulier du Nevado de Longavi.....	139
III.B.3.3.1 – Altération de surface.....	142
III.B.3.3.2 – Rôles du grenat et de l’amphibole	143
III.B.3.3.3 – La contamination crustale.....	148
III.B.3.3.4 – Participation d’un liquide issu de la fusion partielle de la croûte océanique.....	149
III.B.3.3.5 – « Modèle possible »	150
III.B.3.4 – La formation d’adakites par fusion partielle d’un manteau hydraté : le Guagua Pichincha, Equateur	153
III.B.3.4.1 – Contexte géologique	153
III.B.3.4.2 – Eléments majeurs et en trace	154
III.B.3.4.3 – La formation des adakites : apport des déséquilibres radioactifs ...	156
J. Chmieleff and O. Sigmarsson - Adakite formation by fluid-induced mantle melting from U-series disequilibria	157
<i>A soumettre pour publication au journal Science</i>	
III.B.3.4.4 – Un critère pour discriminer entre la fusion partielle du manteau ou la fusion partielle du slab pour la formation des TTG archéennes ?.....	173
III.B.4 – L’apport des déséquilibres radioactifs.....	174
- Conclusions générales, perspectives.....	177
- Références bibliographiques	179
- Annexes.....	197

Introduction

Pour toutes les Sciences et en particulier les Sciences de la Terre le temps est une variable incontournable et importante. La volcanologie et les sciences qui permettent de contraindre au mieux le comportement des volcans (géologie, géochimie, géophysique, pétrologie, pétrologie expérimentale, hydrogéologie etc) ne dérogent pas à cette règle et la compréhension des phénomènes qui induisent une éruption passe par une contrainte des processus de pétrogenèse des laves. Ainsi, pour prévenir au mieux les éruptions volcaniques, il peut être nécessaire de connaître les temps caractéristiques des processus responsable de la formation des magmas et de leur évolution jusqu'à l'éruption en surface. Contraindre le temps de remontée d'un magma, sa durée d'évolution sont des données aussi capitales que l'estimation des sources et des processus générateurs des éruptions. De plus, estimer les âges de coulées de laves peut permettre de caractériser des phénomènes qui, bien que liés indirectement au magmatisme, ne sont pas dus aux éruptions volcaniques. Ainsi les périodes de glaciation ou déglaciation, qui vont induire une différence dans la production de magma en modifiant les conditions thermodynamiques du manteau, par exemple, peuvent être indirectement contraintes par l'étude des coulées de lave.

Les intérêts de l'étude des déséquilibres des séries de l'uranium sont multiples tant au niveau du traçage de source que de l'observation et la modélisation de processus ou encore de l'application de contraintes temporelles à ces processus. En effet les nucléides qui constituent les chaînes de désintégration de l'uranium gardent en mémoire la signature des fractionnements subis au moment de la formation des laves et sont donc d'excellents traceurs de processus (tout comme les éléments traces) ainsi que de sources (au même titre que les isotopes plus traditionnels). La particularité des séries de l'uranium est que les propriétés radioactives des éléments qui les composent, permettent de les utiliser pour contraindre les temps caractéristiques des processus les ayant fractionnés entre eux. De plus, toutes les échelles de temps peuvent être considérées puisque les différents nucléides ont des périodes très différentes. Les déséquilibres dans l'étude du volcanisme permettent surtout d'appréhender l'intervalle de temps allant de quelques jours (voire moins) à la centaine de milliers d'années, échelle qui n'est pas observable complètement par le biais de traceurs plus « traditionnels » qui enregistrent des périodes beaucoup plus anciennes pour la plupart (Rb-Sr, Sm-Nd par exemple) ou bien qui ne vont pas plus loin que les dizaines de milliers d'années (^{14}C).

Au cours de cette thèse plusieurs isotopes radioactifs ont été utilisés : ^{238}U - ^{234}U - ^{232}Th - ^{230}Th - ^{226}Ra dans deux axes différents. L'étude du volcanisme holocène en Islande par le déséquilibre radioactif, principalement ^{238}U - ^{230}Th , nous a permis de contraindre dans le temps et l'espace quelques épisodes de glaciation et déglaciation. En effet, il semble que la présence ou l'absence de calotte de glace sur l'Islande conditionne la fusion partielle du manteau et donc l'éruption ou non en surface de magmas (Thorarinsson, 1953 ; Jakobsson et al., 1978 ; Sigvaldason et al., 1992 ; Jull et McKenzie, 1996 ; Slater et al., 1998). Comme l'observent ou le démontrent ces auteurs, lors de la déglaciation la pression exercée sur la lithosphère par le poids du glacier se relâche et avec la disparition de ces contraintes la fusion partielle est plus forte, conduisant à des éruptions en surface. En étudiant les âges de coulées post-glaciaires en Islande nous pouvons retracer, selon une période, l'étendue d'un glacier.

Le deuxième axe traite de l'étude du volcanisme d'arc qui est un phénomène primordial car les zones de subduction représentent le contexte géodynamique le plus important sur Terre en terme de transfert de masse et d'éléments entre différents réservoirs terrestres (manteau, surface, croûte). Les différents comportements géochimiques des éléments des chaînes de l'uranium (mobilité, compatibilité etc) permettent de tracer les différents processus et sources impliqués dans la genèse des magmas et de contraindre leurs temps caractéristiques. Notre étude porte sur les laves holocènes et historiques de différents volcans de différentes zones volcaniques de la Cordillère des Andes. Les déséquilibres nous ont permis de tracer la participation de fluides provenant de la plaque subduite ou de liquides issus de la fusion partielle de croûte océanique, de déterminer la participation de contamination crustale ou de l'altération en surface et de contraindre le temps de remontée des magmas dans ce contexte.

Dans un premier chapitre les principes fondamentaux des déséquilibres radioactifs et de leur utilisation seront présentés. Ensuite, dans un deuxième chapitre, les techniques analytiques utilisées durant cette thèse seront exposées et discutées, en suivant le chemin de l'échantillon de sa préparation (sciage, broyage, tri des minéraux) à la mesure par spectrométrie de masse à thermo-ionisation, en passant par la chimie spécifique à chaque élément. Les techniques améliorées durant cette thèse (telles que la mesure du rapport isotopique de thorium grâce à l'utilisation d'un filtre WARP, ou bien l'amélioration de la chimie de purification du Ra) seront particulièrement détaillées.

Le troisième chapitre se divise en deux parties et présente les résultats obtenus durant cette thèse et les discussions qui s'y rapportent. La première partie traite des glaciations en

Islande et particulièrement de la péninsule de Reykjanes et de l'île d'Heimaey, dans l'archipel de Vestmannaeyjar. Une chronologie d'une partie des périodes de glaciation /déglaciation/ réchauffement sera proposée à partir de la datation de coulées de laves par isochrone interne sur des veines de ségrégation (qui sont des objets géologiques dont la mise en place particulière, détaillée dans cette partie, est contemporaine de la coulée de lave et devrait donc permettre de s'affranchir des artefacts dus aux xénocristaux) et par l'utilisation de la décroissance du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de la lave formée à partir d'une source unique. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du volcanisme de la Cordillère des Andes et plus particulièrement à l'étude de volcans des zones volcaniques Nord, Sud et Australe. L'accent sera porté dans cette partie sur le fait que l'étude des déséquilibres radioactifs des séries de l'uranium peut permettre de contraindre la pétrogenèse des magmas d'arcs tant au niveau de l'arc, qu'au niveau régional ou local.

Chapitre I

Les déséquilibres radioactifs

I.1 – Les chaînes de l'uranium

Le groupe des actinides réunit les éléments les plus lourds de la classification périodique dont seuls uranium (U), protactinium (Pa), thorium (Th) et actinium (Ac) sont hérités du budget terrestre lors de sa formation, les autres éléments de ce groupe, présents au départ ayant disparu par désintégration radioactive et provenant, actuellement, de la radioactivité. Tous les isotopes de ces éléments sont instables. ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th sont les pères de chaînes de décroissances radioactives incluant 42 isotopes (figure I.1.a). Seuls certains isotopes de bismuth (Bi), plomb (Pb) et thallium (Tl) sont stables (^{209}Bi , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{203}Tl et ^{205}Tl). Tous les éléments de ces chaînes ont des propriétés chimiques différentes (impliquant des comportements géochimiques variés) et des périodes de décroissance très variées (de $1,64 \cdot 10^{-4}\text{s}$ pour le ^{214}Po à $1,39 \cdot 10^{10}\text{a}$ pour le ^{232}Th). Ces particularités impliquent des capacités de traçage isotopique et d'applications radiochronologiques vastes.

Les trois chaînes de décroissance radioactive naturelles, dont les isotopes pères sont ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , aboutissent chacune à un isotope stable du plomb (respectivement ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) par la succession de réactions nucléaires α (émission d'un noyau d'He) et β^- (émission d'un électron). Tous les isotopes intermédiaires de ces chaînes ont la particularité d'être à la fois radiogéniques (puisqu'ils sont issus d'une décroissance radioactive) et radioactifs (puisqu'ils se désintègrent à leur tour).

Les isotopes pères étant seulement radioactifs ils suivent les lois de décroissance les plus simples :

$$\frac{dN_A}{dt} = -\lambda_A N_A$$

avec N_A le nombre d'atomes de A, λ_A la constante de désintégration de l'élément A liée à la période de demie-vie T_A par l'équation

$$\lambda_A = \frac{\ln 2}{T_A}$$

Cette relation intégrée traduit la décroissance au cours du temps du nombre d'atomes de A :

$$N_A = N_A^0 e^{-\lambda_A t} \text{ avec } N_A^0 \text{ le nombre initial d'atomes de A (t = 0).}$$

12

Par contre les lois de désintégration des éléments intermédiaires sont plus complexes du fait que ces éléments sont radioactifs mais également radiogéniques. Ces lois dépendent de la constante de décroissance de l'élément considéré mais aussi de toutes celles des éléments se trouvant en amont dans la chaîne. La loi complète a été démontrée dans les travaux de Bateman (1910) mais elle peut être simplifiée dans la plupart des cas qui nous intéressent. Comme nous l'avons dit plus tôt les périodes de désintégration radioactive des différents isotopes d'une même chaîne sont variables dans une gamme de plusieurs ordres de grandeur, ce qui permet de négliger certaines constantes radioactives devant d'autres, et ainsi de réduire le nombre d'éléments à considérer.

Ainsi, dans le cas plus complexe où A se désintègre en B qui se désintègre en C à son tour : $A \rightarrow B \rightarrow C$

$$\frac{dN_B}{dt} = \left[\frac{dN_B}{dt} \right]_{T_A} + \left[\frac{dN_B}{dt} \right]_{T_B}$$

production de B à partir de A + « destruction » de B en C

$$\left[\frac{dN_B}{dt} \right]_{T_A} = - \frac{dN_A}{dt} = \lambda_A N_A \text{ avec}$$

$$N_A = N_A^0 e^{-\lambda_A t} \text{ et}$$

$$\left[\frac{dN_B}{dt} \right]_{T_B} = -\lambda_B N_B$$

Conditions aux limites : $N_B = N_B^0$ à $t = 0$

$$N_B = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} N_A \left[1 - e^{-(\lambda_B - \lambda_A)t} \right] + N_B^0 e^{-\lambda_B t}$$

d'où avec $\lambda_A \ll \lambda_B$ qui traduit le fait que la période de demi-vie de A est très supérieure à celle de B, on a

$$N_B \approx \frac{\lambda_A}{\lambda_B} N_A \left[1 - e^{-\lambda_B t} \right] + N_B^0 e^{-\lambda_B t}$$

Sachant que $\lambda_A N_A$ est l'activité de A notée (A) on a

$$(B) = (A) \cdot \left[1 - e^{-\lambda_B t} \right] + (B)_0 e^{-\lambda_B t}$$

I.1.1 - L'équilibre séculaire

Lorsque l'on considère une réaction de décroissance simple, où un isotope radioactif donne un isotope stable, la notion de radioactivité est communément définie comme étant éteinte dès lors qu'il ne subsiste que moins de 1% de l'activité initiale. Cette radioactivité éteinte est atteinte au bout d'un temps t_{re} tel que : $N = \frac{N^0}{100} = N^0 e^{-\lambda t_{re}}$ soit $t_{re} \approx 6T$

Dans le cas des chaînes de décroissance cette notion n'est applicable que pour le père de la chaîne mais il est admis que, pour des échelles de temps supérieures à six demi-vies de B, telles que $6T_B < t \ll T_A$, un état stationnaire s'installe. Cet état est appelé équilibre séculaire, où l'activité du « père » est égale à celle du « fils ». De plus, on considère qu'après $5T$ le déséquilibre n'est plus détectable avec les moyens d'analyse actuels. Graphiquement ce phénomène de retour à l'équilibre séculaire après un fractionnement est représenté dans la figure I.1.1.a.

Il en va de même pour tous les intermédiaires entre A et B tant que leurs demi-vies respectives sont petites devant T_A .

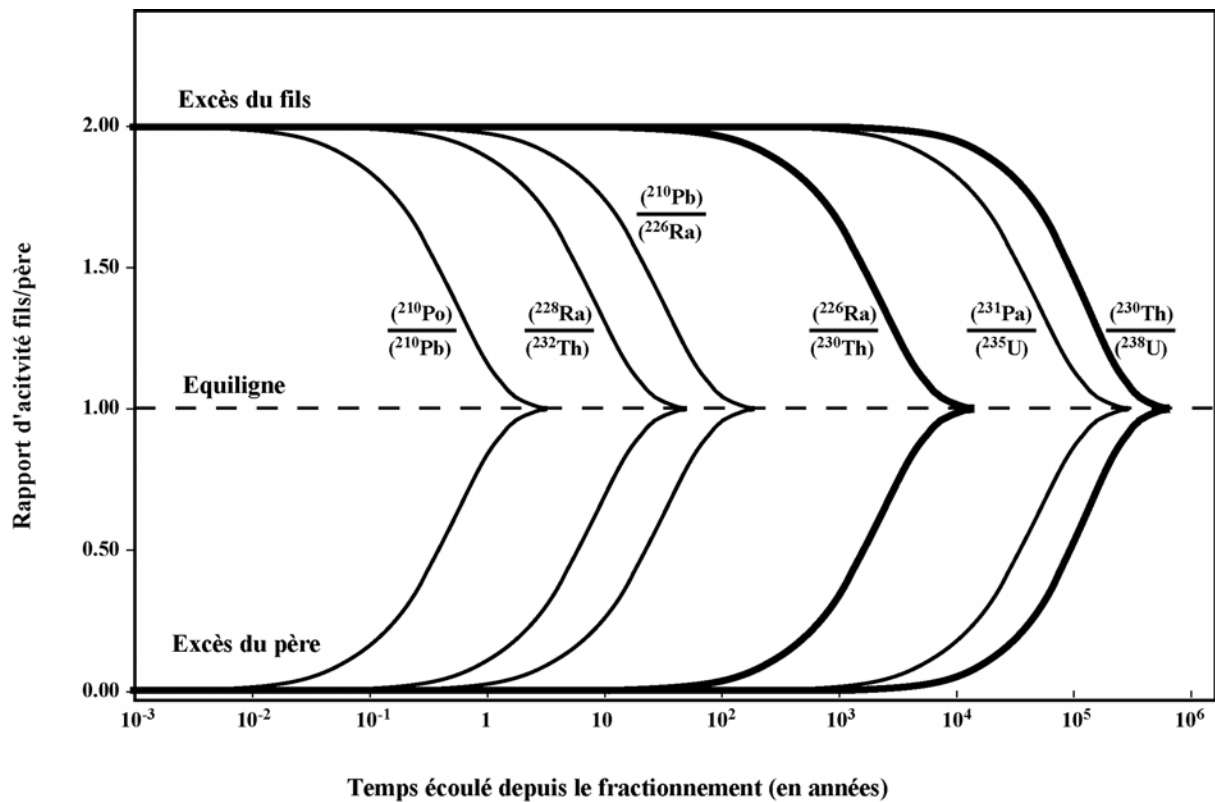


Figure I.1.1.a : Retour à l'équilibre du rapport d'activité fils/père (axe des ordonnées) après un fractionnement en fonction du temps (échelle logarithmique).

I.2 - Le déséquilibre radioactif

Comme nous venons de le voir, si le système évolue en « système clos » sans être perturbé il faudra 5 demi-vies de l'isotope ayant la période la plus longue de la chaîne considérée pour que le système soit dit à l'équilibre séculaire, à l'échelle de la mesure. L'utilisation en sciences de la Terre des chaînes de l'uranium et du thorium repose sur le fait que de nombreux processus naturels vont perturber cet état d'équilibre. Ainsi, si un déséquilibre entre deux isotopes de la chaîne est créé, il est admis qu'il faudra 5 demi-vies de l'isotope intermédiaire de plus longue demie-vie pour retourner à l'équilibre, dans le cas où le système évolue de nouveau en système fermé.

Les mécanismes pouvant être responsable d'un déséquilibre sont nombreux et couvrent un grand nombre de processus mais ils peuvent être divisés en deux familles : le fractionnement isotopique direct et le fractionnement élémentaire.

La première est la conséquence même de la désintégration radioactive et est surtout observée dans les milieux où la température est faible, on la décrit généralement sous le terme d'effet de recul. La désintégration du père va créer deux « particules » : le fils et une particule d'énergie (α par exemple) qui vont chacune partir dans une direction opposée. La distance parcourue peut être de quelques dizaines de nanomètres (Harvey, 1962) et permettre à l'une des deux particules, le fils par exemple, de changer de milieu, créant ainsi un déséquilibre dans les deux milieux. Un exemple probant est l'enrichissement des eaux de surface lors de l'érosion en ^{234}U par rapport à ^{238}U (le premier provenant de la désintégration du second). Lorsque la désintégration se passe dans des argiles le ^{234}Th créé par la désintégration de ^{238}U (cf. figure I.1.a) peut être éjecté de celles-ci et se retrouver dans l'eau des rivières ou l'eau de mer, appauvrissant les résidus de l'altération et enrichissant l'eau (voir par exemple Rosholt et al., 1966 ou review de Porcelli et Swarzenski, 2003). Par la suite le ^{234}Th se désintègre rapidement en ^{234}Pa (sa période de demi-vie étant de 24,1 jours cf. figure I.1.a), qui lui même se désintègre, avec une période de demi-vie de 1,18 minutes, en ^{234}U . Cet effet peut se retrouver entre des phases minérales voisines et un rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) élevé dans un minéral peut parfois être expliqué par le recul de ^{234}U provenant d'une phase minérale riche en U proche (Sheng and Kuroda, 1986 a et b) dans un réseau cristallin perturbé par l'émission de particules α .

La seconde famille est celle des processus naturels qui vont discriminer les éléments de la chaîne entre eux en fonction de leur comportement chimique. En effet les différents

éléments de la chaîne de désintégration vont se comporter différemment au regard de la fusion partielle, la cristallisation fractionnée, la dissolution, la précipitation, le dégazage ou l'adsorption par exemple.

A la suite de la création d'un déséquilibre, lors de la genèse d'un magma par exemple, si le système considéré n'est pas encore revenu à l'équilibre séculaire, la mesure des isotopes des différents éléments qui vont être en déséquilibre, pourra donner des renseignements sur l'âge de la perturbation, les processus pétrogenétiques et la différenciation magmatique dans son ensemble, ou encore sur la source à l'origine d'une lave en surface.

I.3 - La datation des phénomènes géologiques

En faisant l'hypothèse que la source des magmas est à l'équilibre séculaire, lors de la mesure des isotopes des éléments des chaînes de l'uranium dans un échantillon les déséquilibres mesurés vont permettre d'avoir des renseignements sur l'âge du fractionnement. Dans le cas de l'étude d'une coulée de lave, cas qui nous intéressera particulièrement, on peut procéder de deux manières pour approcher la date de l'éruption de la coulée considérée : la datation de la roche totale dans le cas d'un réservoir connu comme étant constant et la datation par isochrone interne.

I.3.1 - L'évolution du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) dans le temps

Condomines et collaborateurs ont montré (Condomines et al., 1988) que les variations du rapport d'activités du Th, ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)₀, des laves au moment de l'éruption d'un complexe volcanique peuvent refléter l'échantillonnage par des éruptions magmatiques d'un réservoir de magma de composition homogène évoluant en système clos. Cette évolution du rapport isotopique peut être prédite par la loi suivante :

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_0 = \left[\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_i - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right) \right] \times (e^{-\lambda_{230} \cdot T}) \times (e^{\lambda_{230} \cdot t}) + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right)$$

où T et t représentent respectivement les âges de la lave et du réservoir magmatique, et les indices ₀ et _i font référence respectivement aux compositions isotopiques initiales de la lave et du réservoir. On peut calculer, à partir de cette loi, l'âge du réservoir magmatique.

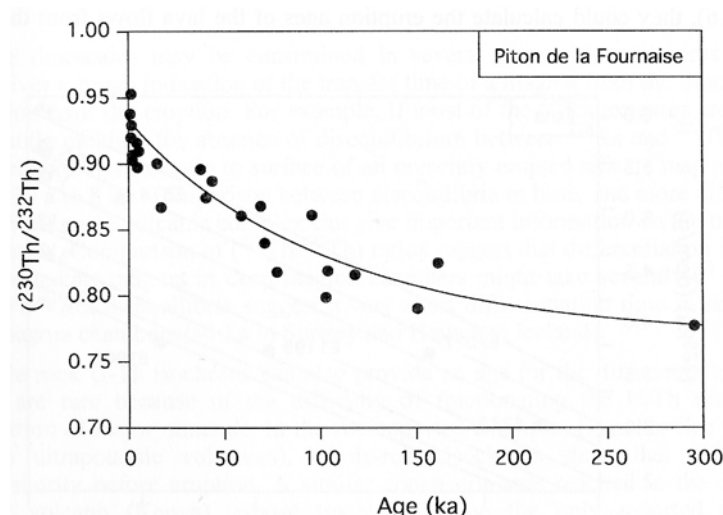


Figure I.3.1.a : D'après Condomines et al. (2003). Rapports isotopiques de Th des laves du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion) en fonction de l'âge de ces roches déterminé par des isochrones internes. La courbe montre la décroissance du rapport isotopique ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction du temps pour des paramètres initiaux connus et correspondant aux valeurs des laves actuelles puisque la source est supposée n'avoir pas variée dans le temps

En poussant plus loin le raisonnement et en imaginant un échantillonnage direct d'une source mantellique dont le $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_0$, connu, pourrait être considéré comme constant et en faisant l'hypothèse que le temps de remontée du magma ainsi créé soit très inférieur à la période de demie-vie du ^{230}Th , on doit pouvoir dater l'éruption responsable de l'émission de la lave étudiée en mesurant simplement le rapport isotopique du thorium. La première hypothèse peut être vérifiée si les laves historiques mesurées sur un même édifice ont toutes les mêmes rapports Th/U et $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ initiaux. C'est le cas de certaines laves de points chauds (exemples de Hawaï, la Réunion ou l'Islande) et, par exemple, pour le Piton de la Fournaise à la Réunion (Condomines et al., 1988, 2003 cf. figure I.3.1.a).

I.3.2 - La méthode de l'isochrone interne

La seconde méthode utilise directement le déséquilibre induit par le fractionnement élémentaire lors de la cristallisation d'un magma. En prenant l'exemple du couple U/Th, le fractionnement chimique entre U et Th, d'intensité différente selon le minéral considéré, va être à l'origine du déséquilibre, et permettre, alors que le système va retourner vers l'équilibre, la datation de la roche. Pour cela on utilise un diagramme dit « diagramme isochrone » dont l'abscisse et l'ordonnée sont respectivement $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ (qui représente le fractionnement chimique) et le rapport isotopique du Th, $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$. Le ^{232}Th et le ^{238}U , au vu de leurs très longues périodes de demie-vies par rapport à celle du ^{230}Th (cf figure I.1.a),

peuvent être considérés comme stables (Allègre, 1968) et vont permettre de définir, dans le diagramme isochrone, une droite de pente 1 passant par 0 qui sera appelée équiligne et qui représente l'équilibre séculaire. On fait également l'hypothèse que le ^{230}Th peut être considéré comme le fils direct de ^{238}U et que les isotopes intercalés entre les deux ont soit des périodes de demie-vies trop courtes (ce qui est le cas pour ^{234}Th dont $T_{1/2} = 24,1$ jours et pour ^{234}Pa dont $T_{1/2} = 1,18$ minutes) soit ne sont pas affectés par le fractionnement élémentaire (ce qui est le cas, pour ^{234}U et ^{238}U qui sont affectés isotopiquement par l'altération par exemple (voir I.2) mais, étant des isotopes du même élément, ne varient pas lors des processus fractionnant les éléments entre eux comme la cristallisation fractionnée ou la fusion partielle qui vont fractionner les rapports d'éléments mais conserver les rapports isotopiques).

Le diagramme isochrone est régi par la loi suivante (dans le système ^{238}U - ^{230}Th) :

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right) = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right) \times (1 - e^{-\lambda_{230} \cdot t}) + \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right)_0 \times (e^{-\lambda_{230} \cdot t})$$

Dans le diagramme isochrone tout fractionnement chimique sera marqué par un vecteur horizontal sur lequel vont se placer les minéraux lors de la cristallisation selon leur capacité à fractionner U de Th, l'ordonnée de ce vecteur représentant alors le rapport isotopique du liquide à l'instant $t=0$. Au cours du temps les minéraux vont évoluer indépendamment les uns des autres, dans un système pouvant le plus souvent être considéré comme clos, selon un vecteur cette fois-ci vertical en direction de l'équiligne (chaque système tend en effet à retourner à l'équilibre séculaire avec le temps). Au fur et à mesure du temps, un instantané du système sera représenté par une droite sur laquelle s'aligneront les minéraux. La pente de cette droite représente directement le temps d'évolution depuis le fractionnement, par l'expression $\text{pente} = 1 - e^{-\lambda t}$ et donc l'âge de la formation de la roche. De plus l'intercepte de cette droite avec l'équiligne renseignera sur le rapport isotopique du liquide source au temps $t = 0$, pouvant être noté $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_0$. Le fonctionnement du diagramme isochrone est résumé dans la figure I.3.2.a.

Cette systématique est adaptable à d'autres systèmes. Dans le cas de laves plus récentes que 8.000 ans il est possible d'utiliser le système ^{226}Ra - ^{230}Th en utilisant le Ba (qui est un élément considéré comme un quasi-analogue chimique au Ra) comme isotope stable (Volpe et Hammond, 1991). En effet ces deux éléments forment des ions divalents de rayons très proches (1,42 Å dans le cas de Ba^{2+} et 1,48 Å dans le cas de Ra^{2+}).

Dans ce cas la loi est la suivante :

$$\left[\frac{(^{226}\text{Ra})}{\text{Ba}} \right] = \left[\frac{(^{226}\text{Ra})}{\text{Ba}} \right]_0 \times e^{-\lambda_{226\text{Ra}} \cdot t} + \left[\frac{(^{230}\text{Th})}{\text{Ba}} \right] \times (1 - e^{-\lambda_{226\text{Ra}} \cdot t})$$

Pour que la datation d'une roche soit possible par cette méthode il est nécessaire que certaines conditions soient réalisées :

- Le système doit évoluer en système clos
- La précision des mesures doit être la meilleure possible pour que l'erreur sur l'isochrone soit la plus faible possible. C'est pour cela qu'il sera appliqué un soin particulier à la qualité des données et au contrôle de l'acquisition de celles-ci.
- L'âge de la formation de la roche doit être inférieur à 350.000 ans pour que la roche puisse être datée, sous peine d'un retour à l'équilibre des minéraux et de la perte de l'information dans le système ^{238}U - ^{230}Th , cet âge passant à 8.000 ans dans le cas de l'utilisation du couple ^{226}Ra - ^{230}Th .
- Toutes les phases analysées doivent être co-génétiques. Cette condition est plus difficile, parfois, à garantir, et la présence de xénocristaux peut bouleverser une datation. Nous développerons dans le chapitre III.A une nouvelle méthode de datation permettant de s'affranchir des problèmes liés à l'incertitude sur ce point. Cette méthode nouvelle se base sur l'étude d'un objet géologique particulier : les veines de ségrégation. C'est la formation particulière de ces veines qui va nous permettre de garantir que les phases minérales sont bien co-génétiques et surtout contemporaines de la mise en place de la coulée de lave.

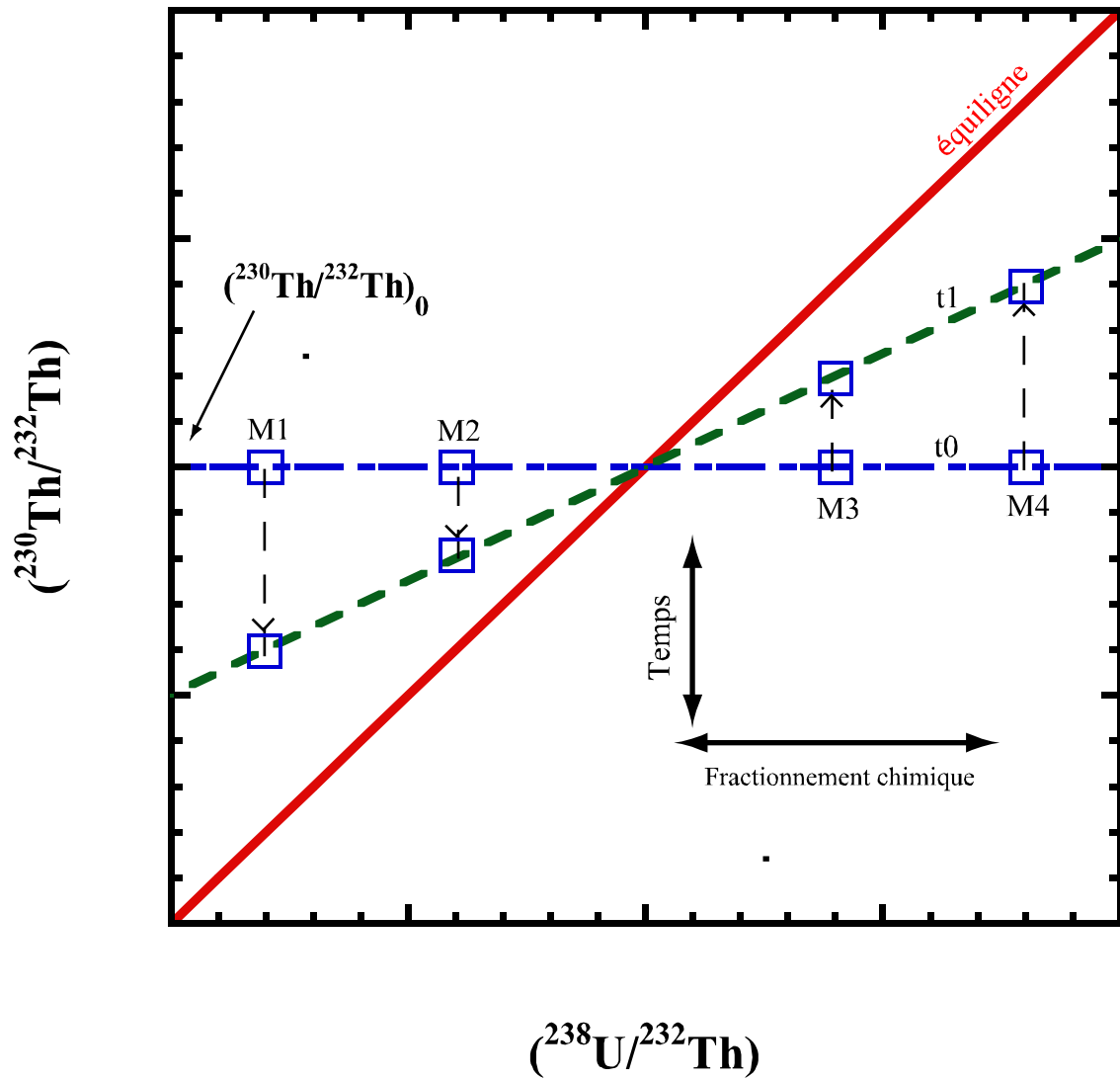


Figure I.3.2.a : Diagramme isochrone $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ en fonction $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$. M1, M2, M3 et M4 représentent différentes phases minérales qui cristallisent en fractionnant le rapport élémentaire U/Th. On remarque que $t_0 < t_1 < 350.000$ ans. L'équiligne est la droite représentant l'équilibre séculaire.

I.4 - Les déséquilibres comme traceurs de sources et de processus

La création des déséquilibres pouvant être fonction du contexte géodynamique considéré (création des basaltes de rides médio-océaniques (MORB) en contexte de dorsale océanique et formation des laves calco-alcaline en contexte de subduction par exemple), ils peuvent être utilisés en tant que traceurs de sources et de processus.

I.4.1 - Traçage de sources

Le rapport isotopique du Th, ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), qui ne varie pas lors des différents processus de pétrogenèse, est un excellent traceur de source car sa variation à l'échelle du globe est énorme en comparaison avec d'autres traceurs comme le Sr par exemple. En effet une compilation globale montre que cette variation peut être de 600% avec des valeurs allant de 0,5 à 3 dans les laves d'arcs (dont le champs couvre ceux des MORB ou des OIB (voir par exemple Lundstrom, 2003 ou Turner et al., 2003)). Les différents réservoirs pouvant être à l'origine de magmas (manteau, croûte (océanique ou continentale), sédiments etc.) sont suffisamment marqués isotopiquement et chimiquement (variations du rapport Th/U par exemple) pour pouvoir tirer une double information : celle des sources à l'origine des magmas et des processus subis par ces derniers avant leur arrivée en surface. Cependant le traçage des sources va être dépendant des modèles de fusion partielle utilisés pour la formation des magmas, comme l'ont montré les études détaillées sur la formation des MORB (pour une revue complète voir Lundstrom (2003)). Ainsi, il existe deux familles de modèles de fusion partielle. La première considère que le temps n'entre pas en compte dans la fusion partielle (le temps de fusion partielle est court en comparaison des périodes de demi-vies des éléments considérés), la seconde prend en compte le temps (« ingrowth models »).

I.4.1.1 – Les modèles de fusion partielle indépendants du temps : le traçage direct des sources.

Les modèles de fusion partielle qui ne tiennent pas compte du temps (« Batch melting », « fractionnal melting » ou « accumulated fractional melting ») sont particulièrement dépendants des coefficients de partage des différents éléments entre eux. Ces modèles sont le plus souvent cohérents en première approximation avec les observations des systèmes ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra . Ne prenant pas en compte le temps lors de la fusion partielle, le rapport Th/U peut être directement dérivé du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$). En effet, en imaginant :

- que la source d'un magma est le manteau à l'équilibre séculaire en ce qui concerne les éléments des chaînes de l'uranium,
- que le magma se forme par fusion partielle du manteau, qui va fractionner chimiquement les éléments entre eux mais conserver les rapports isotopiques tels que ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), par exemple
- que le magma ainsi formé remonte de l'endroit de sa formation à la surface dans un temps faible par rapport à la demie-vie de ^{230}Th (toujours dans le cas de l'étude des déséquilibres ^{238}U - ^{230}Th)
- et enfin que le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ne soit pas contaminé lors de la remontée (par de l'assimilation d'un composant ayant une signature isotopique différente comme la croûte continentale par exemple),

alors le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) est égal à celui de la source dans une lave actuelle. De plus il va permettre, en reprenant la première hypothèse de départ (à savoir que les chaînes de l'uranium sont à l'équilibre séculaire dans le manteau), de déterminer le rapport Th/U de la source, son dérivé en activité ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), devant alors être égal au rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$).

Cependant ces modèles n'expliquent pas toujours dans leur intégralité les observations faites. Le temps a donc été pris en compte dans une nouvelle génération de modèles.

I.4.1.2 – Les modèles de fusion partielle dépendants du temps

Les modèles dépendants du temps partent du principe que les variations de temps de résidence durant la fusion partielle peuvent induire des déséquilibres. Dans ces modèles ce sont la porosité et/ou la diffusion qui vont avoir une importance prépondérante et tous les paramètres habituels de la fusion partielle entrent également en jeu (coefficients de partage, taux de fusion etc.) mais c'est bien le temps qui sera primordial dans la génération des déséquilibres. Historiquement, le premier modèle à proposer ce type de démarche fut le modèle de fusion partielle dynamique de McKenzie (1985) qui sera repris et modifié par Williams et Gill (1989) puis par Richardson et McKenzie (1994). Dans ces modèles le liquide formé quitte la zone de fusion dès qu'un seuil est atteint dans la porosité. Si cette limite est comparable, dans l'importance de son effet, à la différence de coefficient de partage entre deux éléments, ceux-ci peuvent être séparés l'un de l'autre, et le temps de résidence dans le liquide de ces deux éléments sera donc différent.

D'autres modèles se basent sur les propriétés physiques du liquide lors de sa montée (celui-ci s'équilibrant ou non en permanence avec le solide durant l'ascension cf. Spiegelman et Elliot, 1993 ou Bourdon et al., 1996). Des modèles hybrides entre les deux modèles déjà cités existent également (cf. Iwamori, 1994 ; Lundstrom, 2000 ; Jull et al., 2002).

Tous ces modèles s'accordent sur le fait que la fusion partielle peut créer des déséquilibres dans les séries de l'uranium qui vont varier avec le temps caractéristique de la fusion. Ainsi le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) du liquide formé lors de la fusion partielle du manteau peut finalement être différent de celui du manteau à l'équilibre. Dans ce cas le rapport Th/U de la source ne peut être déduit du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de la lave en surface.

Condomines et Sigmarsson (2000) ont discuté les différents modèles de fusion partielle au regard des observations. Dans les modèles indépendants du temps ce sont les rapports isotopiques de Th qui caractérisent le mieux la source. Au contraire, dans les modèles dépendants du temps c'est le rapport ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) qui contraint la source. En comparant les données mondiales dans des diagrammes ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) en fonction du rapport isotopique de Sr, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, qui représente la source, ces auteurs ont montré qu'en première approximation les modèles indépendants du temps expliquaient mieux les données que les modèles dépendants du temps.

Quel que soit le modèle de fusion partielle qui régit la pétrogenèse des magmas, même si la source du magmatisme ne peut être définie quantitativement, elle peut être contrainte puisque les différentes composantes pouvant jouer un rôle dans la formation des magmas sont très différentes (en particulier dans la formation des laves d'arcs).

I.4.2 - Les processus

Les laves d'arc sont caractérisées le plus souvent, lorsqu'elles ne sont pas à l'équilibre, (Condomines et Sigmarsson, 1993) par des excès d'uranium par rapport au thorium. Cet excès se traduit par un rapport d'activité ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) > 1 (voir compilation dans Turner et al., 2003) ; les excès de Th sont plus rares dans ce contexte et souvent liés à des pétrogenèses particulières : formation d'adakites par fusion partielle de la croûte océanique par exemple (Sigmarsson et al., 1998, 2002 ; Dosseto et al., 2003 et chapitre III.B.1.2) ou assimilation de croûte continentale (Bourdon et al., 2000). Au contraire, les basaltes des rides medio-océaniques (MORB) et les basaltes d'îles océaniques (OIB) présentent le plus souvent des

excès de Th ($(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}) < 1$ (voir, respectivement, Lundstrom, 2003 et Bourdon et Sims 2003).

Le cas du système ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) est un peu plus complexe et moins étudié. Il couvre toute la gamme, du déficit à l'excès, dans les 3 grands types de contexte. Il doit être cependant noté que les excès peuvent être très importants ($(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}) \gg 1$) dans le cas des laves d'arcs alors que la gamme est plus restreinte pour les MORB et OIB (voir compilation Lundstrom, 2003). La figure I.4.2.a présente un résumé de ces informations.

Dans le cas des MORB et des OIB, les excès de Th par rapport à l'U observés sont le reflet de la plus grande incompatibilité du Th par rapport à U lors de la fusion partielle des péridotites du manteau générant ces magmas en présence de grenat ou de clinopyroxène. Les excès de Ra pourraient être le signe, là aussi, d'une plus grande incompatibilité de Ra par rapport à Th dans ces conditions.

Dans le cas des laves d'arc c'est la très grande mobilité de l'uranium et du radium dans les fluides comparée à celle du thorium (Brenan, 1995 ; Keppler, 1996) qui est invoquée pour expliquer ces déséquilibres, U pouvant être considéré comme un LILE (Large Ion Lithophile Element) alors que Th peut, lui, être comparé à un HFSE (High Field Strength Element). En effet l'addition de fluides provenant de la plaque subduite vers le coin de manteau sus-jacent peut être importante (Schmidt et Poli, 1995, 1998 ; Tatsumi, 1989) et être à l'origine d'une baisse du solidus du manteau conduisant à la fusion partielle de celui-ci. Le transfert de cette eau se fait progressivement le long de la plaque lors de la déstabilisation des différents minéraux hydratés. Divers modèles de déshydratation et de fusion partielle du coin de manteau en rapport avec les résultats obtenus grâce aux déséquilibres des chaînes de l'uranium seront explicités dans le chapitre III.B.1.1.

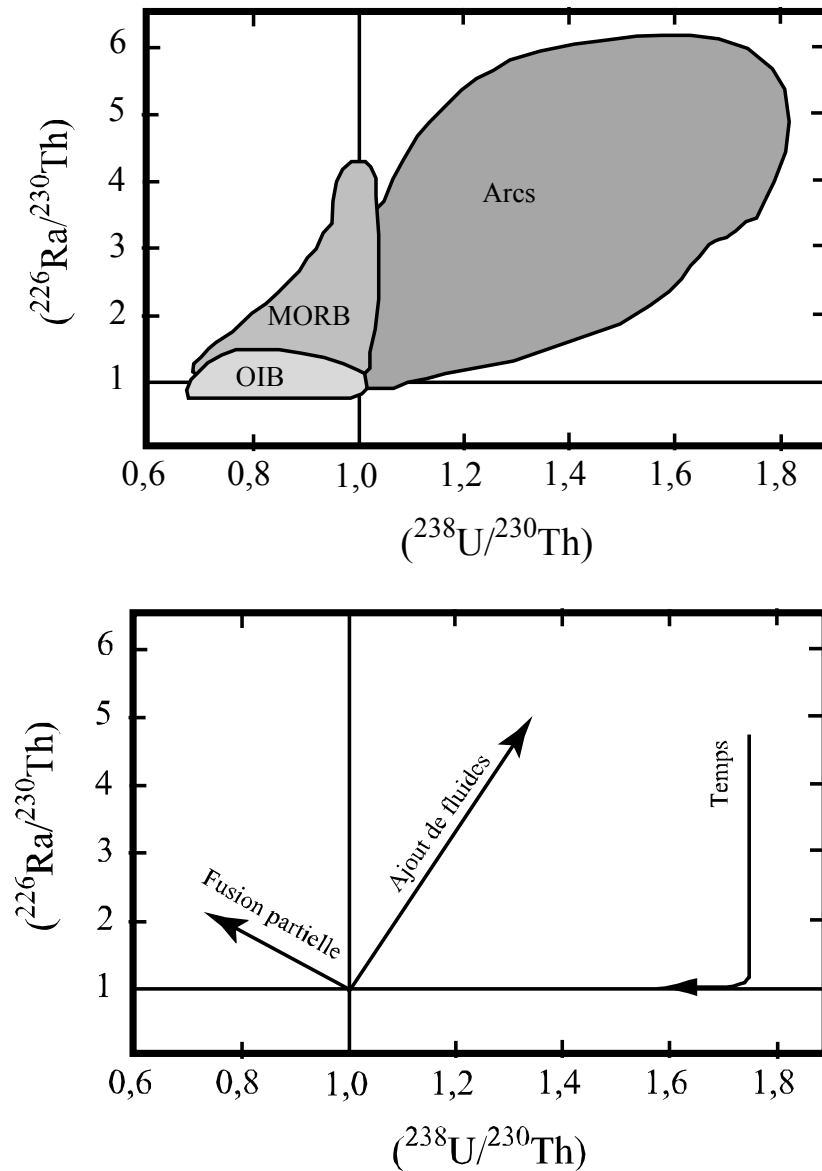


Figure I.4.2.a : Les variations globales des déséquilibres dans les systèmes ^{226}Ra - ^{230}Th et ^{238}U - ^{230}Th en fonction du contexte géodynamique sont représentées dans un diagramme $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ en fonction de $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ (d'après Lundstrom, 2003). Les MORB sont les basaltes des rides médio-océaniques, les OIB sont les basaltes d'îles océaniques et le champ Arcs représente les laves émises en contexte de subduction. On remarque que les OIB sont plus proches de l'équilibre en $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ que les autres domaines, ceci pouvant être le reflet d'un temps de transfert plus long vers la surface (traversée de la lithosphère).

Figure I.4.2.b : Le comportement des processus possibles schématisé dans un diagramme $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ en fonction de $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$.

En tout état de cause il est nécessaire de rappeler que la durée du transfert entre le lieu de la genèse du magma et sa sortie en surface doit être inférieure à la durée couverte par le système considéré pour conserver une information soit : moins de 350.000 ans dans le cas de ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) (période de demi-vie de ^{230}Th de 75.690 ans) et moins de 8.000 ans dans le cas de ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) (la période de demi-vie de ^{226}Ra n'étant que de 1.600 ans). Les principaux processus responsables des déséquilibres et leurs effets sont rappelés la figure I.4.2.b. De plus, il est parfois possible de dater, comme expliqué dans la section précédente, la formation du magma et donc l'âge de l'ajout de fluides dans le cas d'une lave d'arc, à l'échelle d'un arc (par exemple Allègre et Condomines, 1982). Pour ce faire on utilise le diagramme isochrone tel que présenté dans la figure I.3.2.a et on doit faire l'hypothèse, pour mesurer un âge absolu, que le fluide ajouté lors de la fusion ne contient pas de Th. Ainsi le temps de remontée du magma de sa source à la surface peut être calculé à partir de la pente entre l'horizontale (qui représente le « mélange » entre une source à l'équilibre (le manteau par exemple), et le fluide ne contenant pas de thorium) et la droite (si elle existe) dessinée par les laves.

Les déséquilibres des chaînes de l'uranium se révèlent donc être des traceurs exceptionnels dans l'étude des phénomènes de genèse des magmas. Ils permettent en effet de non seulement caractériser les sources grâce à une variabilité sur une très grande échelle des rapports isotopiques du Th mais aussi les processus à l'origine des laves grâce aux fractionnements chimiques très importants qui vont s'opérer lors de la formation d'une lave mais surtout, plus que tout autre traceur, ils conduisent à contraindre les échelles de temps de ces processus sur de très variables périodes (de quelques heures à des centaines de milliers d'années).

Chapitre II

Techniques analytiques

II.1 - Préparation des échantillons et tri des minéraux

La préparation des échantillons est une étape importante de l'acquisition des données relatives aux déséquilibres des séries de l'uranium. En effet, seule une préparation propre permettra de sauvegarder l'intégrité de l'échantillon et d'éviter toute contamination préalable à la chimie (permettant d'éluer les éléments d'intérêt), et aux mesures au spectromètre de masse qui terminent le processus d'acquisition des données. Les échantillons (roches dans le cas de ces études) doivent être nettoyés de l'altération de surface (si celle-ci est présente), avant d'être broyés en fines poudres en vue de la digestion acide. De plus, dans le cas d'études d'isochrones internes, les minéraux doivent être purifiés pour apporter avec eux le plus d'information possible.

Avant tout tri, la roche est sciée en morceaux, en prenant soin de retirer l'altération visible lorsque celle-ci est présente. Dans le cas d'une étude de roche totale celle-ci est débitée en petits morceaux pour permettre le broyage à la différence de la veine de ségrégation (cf. III.A.2) qui est d'abord séparée de son encaissant grossièrement à la scie puis en détail au marteau. Un broyage grossier au broyeur à mâchoires est nécessaire pour obtenir un gravier plus ou moins fin avant l'utilisation du broyeur à anneaux de Carbure de Tungstène. Une partie représentative est conservée pour les mesures sur roche totale puis diverses fractions de différentes tailles de grains (tamisage à diverses largeurs de grilles) sont conservées et triées à la loupe binoculaire pour choisir celle qui sera la plus apte au tri des différents minéraux. A ce stade la roche totale est broyée très finement ($<80\mu\text{m}$) pour s'affranchir au mieux des problèmes d'hétérogénéité de la poudre due à la présence, en plus ou moins grand nombre, de minéraux accessoires.

Le tri des minéraux s'effectue traditionnellement en utilisant les propriétés physiques des différents minéraux : leur capacité magnétique permettra un tri au Frantz, leur densité aux liqueurs denses et leur rapport de forme à la table à secousses. Le Frantz est un séparateur isodynamique dont le fonctionnement est le suivant : les minéraux circulent sur une règle vibrante et inclinée, séparée en deux domaines. Cette règle est soumise à un champ magnétique réglable, les minéraux sensibles au champ magnétique appliqué vont s'éloigner de l'aimant, les autres restent plus près de celui-ci. Au sortir de cette règle les minéraux sont récoltés dans deux récipients séparés. La répartition des minéraux les plus courants est déterminée selon l'ampérage du séparateur dans le tableau II.1.a.

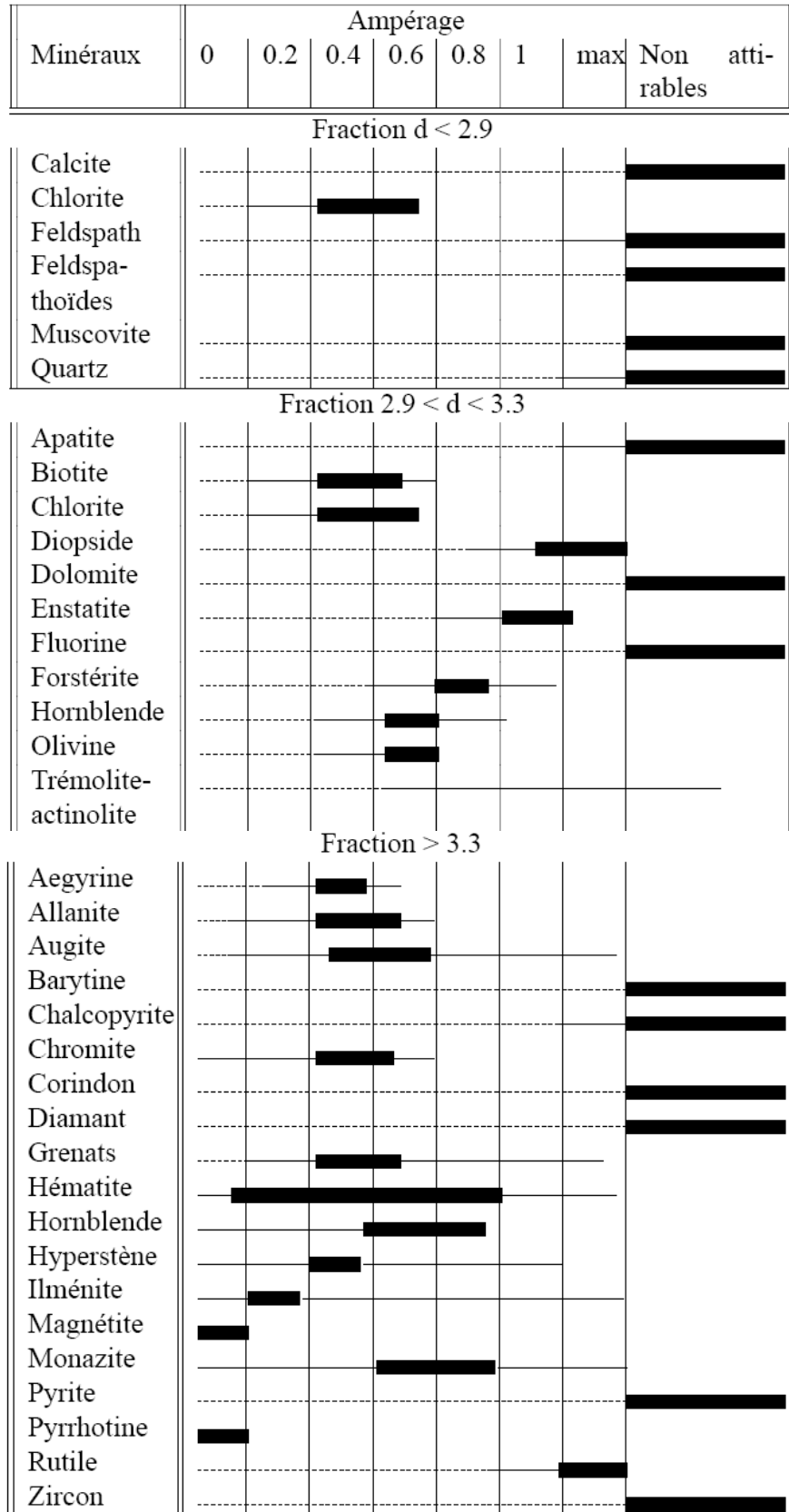


Tableau II.1.a : Répartition de minéraux selon l'ampérage du séparateur isodynamique Frantz. L'épaisseur des traits reflète la probabilité d'observation. Pour une revue plus complète voir, par exemple, Rosemblum et Brownfield (2000).

La liqueur dense la plus utilisée est le bromoforme CHBr_3 (densité de 2,9 à 20°C) qui permet de trier les plagioclases qui vont flotter, du fait de leur plus faible densité, à la surface du liquide au contraire des autres minéraux, de densité supérieure, qui vont plonger. L'iodure de méthylène a une densité, pour sa part, de 3,325 à 20°C et verra les apatites, normalement, flotter à sa surface. La liqueur de Clerici, quant à elle, avec sa densité de 4,15 va permettre de trier et purifier les minéraux très denses tels que la magnétite.

Dans notre cas (et celui de la veine de ségrégation de Klif (cf. partie III.A.3.2) en particulier) un grand nombre de minéraux pouvaient être séparés : plagioclases, ferromagnésiens, magnétites, apatites pour les plus abondants. Leurs propriétés très différentes devaient permettre un tri simple à l'aide des outils sus-cités mais il s'est avéré que les apatites, par exemple, étaient incluses dans les plagioclases, ce qui a nécessité un broyage très fin rendant le tri plus ardu. De plus, leurs propriétés magnétiques (les apatites étant normalement amagnétiques (cf. tableau II.1.a)) et leur rapport de forme très grand (baguettes) (qui diminuait considérablement le gain de leur densité « élevée » pour l'utilisation des liqueurs denses) ont nécessité un grand nombre de passages successifs des différentes méthodes, en terminant par la table à secousses pour s'affranchir des derniers plagioclases restant, pour aboutir à une fraction pure de ce minéral très important pour la datation puisqu'il « porte », en très grande partie, le déséquilibre.

Après le tri et la purification de chaque phase minérale à étudier, chaque fraction est broyée très finement ($<80\mu\text{m}$) toujours dans le but de garantir une homogénéité la plus complète possible. Cependant il s'est avéré que pour certaines fractions un tri minutieux et un broyage fin ne suffisaient pas à rendre une fraction absolument pure. En effet, il s'est avéré impossible de reproduire à l'identique deux mesures de concentrations d'uranium et de thorium de certaines fractions minérales. Cela pose évidemment problème, surtout quand, comme c'est notre cas, le but des analyses sur minéraux est la datation d'une coulée de lave. En effet on ne peut garantir que les teneurs en U et Th sont mesurées sur une fraction minérale identique à celle utilisée pour mesurer le rapport isotopique de Th (voir un exemple dans la figure II.1.b). L'information que l'on tire de ce diagramme est qu'il existe un pôle « pauvre » au Th/U faible et teneurs en Th faibles également (probablement les plagioclases purs) et un pôle contaminant aux Th et Th/U élevés (peut être, ici, des apatites).

Il a fallu, pour palier à ce phénomène, trouver une réponse au niveau de la chimie et en particulier au niveau de la digestion acide de l'échantillon et nous avons choisi de mettre en place un protocole d'attaque unique pour la mesure de tous les éléments, garantissant une

homogénéité d'échantillonnage lors de la mesure des teneurs et des rapports isotopiques (voir II.2).

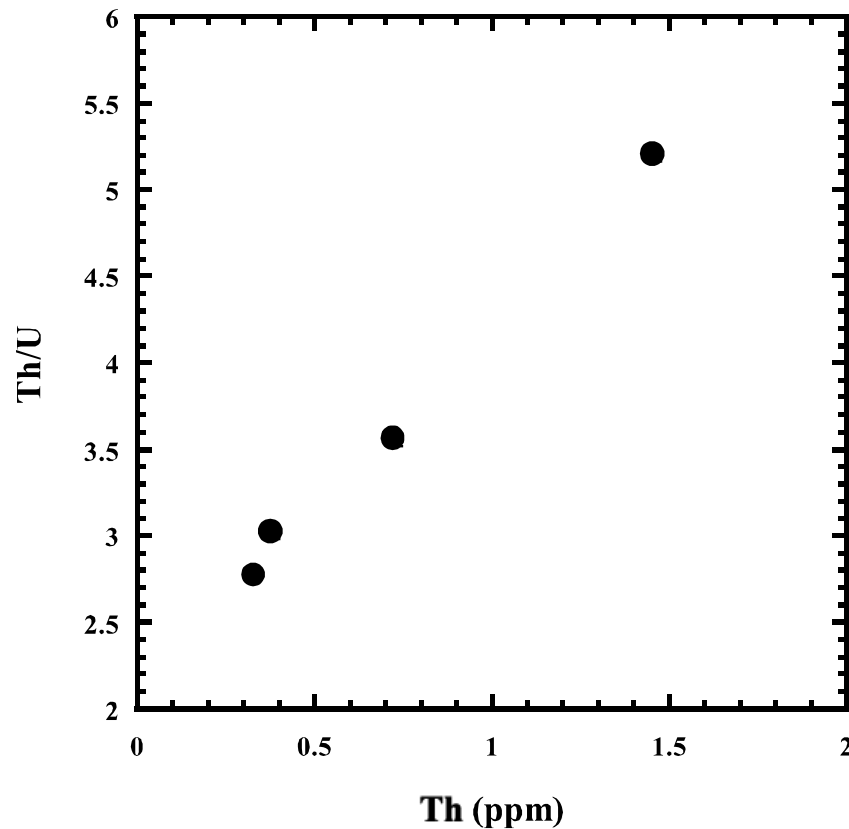


Figure II.1.b : Rapport élémentaire Th/U en fonction de la teneur en Th dans des plagioclases de la veine de ségrégation de la coulée Árbæjarhraun (Islande). On remarque que chaque attaque donne un résultat différent, nous faisant penser à un mélange de différents minéraux, ou à la présence d'inclusion dans cette fraction de plagioclases. Les analyses correspondantes se trouvent en annexe.

Mis à part pour quelques minéraux plus rares dans nos échantillons, des quantités assez importantes ont été broyées pour minimiser les risques de contamination au niveau des broyeurs à mâchoires ou à anneaux. De plus, entre chaque broyage d'échantillon, les broyeurs étaient nettoyés à l'alcool après un broyage de quartz, puis pré-contaminés avec une partie de l'échantillon. La contamination due au broyage et à la séparation des minéraux n'a pas été mesurée quantitativement mais différentes fractions du standard A-THO ont été broyées au laboratoire à des époques différentes et les valeurs mesurées sont constantes dans le temps et dans la moyenne des valeurs « certifiées ». Le standard A-THO contenant une teneur élevée en Th il est peu sujet à une contamination éventuelle. Cependant nous ferons l'hypothèse que si la contamination existe elle est très faible et constante pour les éléments que nous avons mesurés (Ra, Ba, Th, U). Pour les minéraux, le broyage final pour obtenir une fraction

inférieure à 80 μm , s'est fait au mortier en agate, lui aussi nettoyé et pré-contaminé avec une partie de l'échantillon.

Dans le cas de l'utilisation de liqueurs denses les minéraux sont nettoyés de nombreuses fois pour s'affranchir des restes de liqueur ayant pu être adsorbée sur les parois des minéraux. La reproductibilité de nos mesures sur des minéraux tels que la magnétite (séparée à l'aimant à main (puis au barreau aimanté dans de l'eau distillée dans une ampoule à décanter), puis une première fois purifiée au bromoforme et enfin purifiée complètement à la liqueur de Clérici à l'aide de la centrifugeuse) et le fait que ces minéraux semblent se comporter comme les minéraux (tels que les plagioclases) ayant subi moins de passages dans des liqueurs denses (alignement dans les isochrones voir chapitre III.A) permettent de penser que la contamination est, là aussi, très faible.

II.2 - Attaque acide

Avant de passer par la chimie spécifique (dans notre cas des chimies d'élution par le biais de colonnes sélectives) de l'élément à étudier, il est nécessaire de réduire l'échantillon à l'état de solution et donc de « détruire » l'assemblage des minéraux ainsi que les réseaux cristallins de ces derniers. Pour ce faire les échantillons vont subir une digestion acide dans un mélange composé d'acide fluorhydrique dont le rôle est de briser les liaisons silicatées, d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique dans les proportions suivantes (pour 100mg de poudre): HNO_3 conc. 1ml, HCl 6N 1ml et HF conc. 2ml. Ce mélange est porté à 80°C pour une nuit puis évaporé à sec avant d'être repris plusieurs fois en acide nitrique concentré et en ajoutant, parfois, si besoin est, de l'acide borique pour dissoudre les fluorures consécutifs à un excès d'acide fluorhydrique dans la solution, jusqu'à l'obtention d'une solution absolument limpide. Il est nécessaire que la solution soit tout à fait limpide et exempte de toute suspension ou précipitat car, dans le cas de la dilution isotopique (discutée partie II.3.2), il faut garantir que la poudre et le traceur (spike) sont mélangés de manière tout à fait homogène.

Les résultats obtenus, par exemple, sur les teneurs U et Th de roches totales consécutivement à l'utilisation de cette méthode de digestion acide se sont avérés très convaincants et très reproductibles. Comme on peut le voir dans le tableau II.2.a, la reproductibilité des analyses grâce à ce type d'attaque est très bon. Par contre, malgré l'effort fourni pour obtenir des fractions minérales pures dans le cas d'étude d'isochrones internes, quelques problèmes ont été rencontrés lors de la mesure de duplicats de fractions minérales certainement impures et contenant des minéraux accessoires ou des inclusions (figure II.1.b). Ainsi, pour garantir une homogénéité des mesures des teneurs en U, Th, ^{226}Ra et Ba ainsi et des rapports isotopiques de U et Th il a fallu mettre au point une technique d'attaque unique. Là où la mesure d'un rapport isotopique ou d'une teneur correspondait à une attaque, ce nouveau protocole permet, à partir d'une seule fraction d'échantillon au départ, de mesurer les teneurs et rapports isotopiques désirés.

échantillon	Type de roche	U ppm	Th ppm	Th/U
KAP-1	Tholeiite à olivine	0,135	0,436	3,23
		0,135	0,437	3,24
GP-920	Dacite	1,304	3,247	2,49
		1,311	3,247	2,48
		2,244	7,486	3,34
		2,236	7,480	3,35
		2,224	7,456	3,35
A-THO	Obsidienne	2,230	7,438	3,34
		2,231	7,503	3,36
		2,227	7,437	3,34
		2,235	7,472	3,34

Tableau II.2.a : Quelques exemples d'analyses dupliquées pour les teneurs en U et Th en utilisant la méthode d'attaque décrite au début de la partie II.2, sur des types de roches différents : échantillons et standard A-THO. Pour ce standard le lecteur pourra se référer à la partie II.4.4 où toutes les mesures sont compilées sans distinction d'attaque. Pour l'ensemble des dupliqués, se référer aux annexes.

Le principe de cette attaque unique est simple : un poids d'échantillon, suffisant pour toutes les chimies, est pesé précisément avec un double contrôle sur ce poids : le récipient en téflon (savillex) est pesé vide et fermé, ensuite la balance est tarée avec le récipient ouvert posé dessus et l'échantillon est ajouté et pesé, enfin la balance est de nouveau tarée à vide et le récipient est de nouveau pesé, plein et fermé. L'attaque en elle-même est identique à celle décrite précédemment et il est nécessaire que la solution soit parfaite pour pouvoir passer à l'étape suivante. Le résidu sec est pesé avant d'être repris dans 10 ml de HNO_3 concentré. Cette solution est pesée également et permettra, connaissant le poids du savillex vide de départ de connaître sa masse exacte. Des aliquotes de cette solution vont être prélevées dans des proportions correspondant à la quantité d'échantillon de départ requis pour chaque chimie et mesure consécutive. Cela correspond à 3 aliquotes (4 dans le cas de la mesure des concentrations du Ba par dilution isotopique) : la première pour les teneurs en U et Th, la deuxième pour la mesure de ^{226}Ra et la dernière pour la mesure des rapports isotopiques de Th ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et d'U ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$). Dans certains cas le nombre d'aliquotes peut être doublé dans le but de tester la reproductibilité interne de cette méthode. Dans le cas d'un ajout de traceur dans l'optique de mesurer des teneurs par dilution isotopique, celui-ci est ajouté dans la fraction liquide ce qui permet une homogénéisation rapide et complète.

Des tests ont été effectués pour vérifier la précision et la justesse qui découlaient de ce traitement. Sur le standard A-THO tout d'abord puis en dupliquant, lors de la même attaque et de deux attaques différentes, des échantillons naturels. Les mesures les plus « critiques » étant celles des teneurs en U et Th (du fait de l'ajout d'un traceur mixte) les tests ont été préférentiellement ciblés sur ce système. Ainsi deux attaques ont été effectuées séparément. La première (dénommée A) a été aliquotée 4 fois et autant de mesures des teneurs en U et Th ont été effectuées. Lors de l'aliquotage seules les fractions séparées ont été pesées. La seconde (B) a été aliquotée 3 fois avec un contrôle double sur les pesées (nous nous sommes servis du poids des aliquotes, ainsi que de la différence entre le poids du récipient vide et le poids de ce récipient après ajout de l'aliquote). Le traceur a été ajouté sur les aliquotes. Les résultats des analyses des concentrations de ces différents aliquotes sont donnés dans le tableau II.2.b. On remarque que les concentrations mesurées sont tout à fait cohérentes entre elles et reproductibles et tout à fait juste par rapport à la valeur acceptée en France pour le standard A-THO qui est de $2,236 \pm 0,01$ ppm pour U et $7,48 \pm 0,04$ pour Th. On remarque également que la pesée peut être une étape importante et qu'il est indispensable que celle-ci soit la plus précise possible pour améliorer encore la justesse et la reproductibilité (variations

plus grandes pour le groupe A que pour le groupe B). De plus, les aliquotes n'induisant pas d'erreur sur une même attaque, on peut vérifier que les résultats restent les mêmes sur des attaques différentes que ce soit pour le standard ou pour des échantillons naturels. Cette méthode a pu être ainsi validée et utilisée pour les analyses des éléments des chaînes de l'uranium en routine.

Attaque	Aliquote	U (ppm)	Th (ppm)	Th/U
A	1	2,23	7,45	3,34
	2	2,25	7,48	3,32
	3	2,24	7,48	3,34
	4	2,24	7,50	3,35
B	1	2,24	7,48	3,34
	2	2,24	7,48	3,34
	3	2,24	7,49	3,34

Tableau II.2.b : Résultats des tests effectués sur A-THO pour la mise en place d'une attaque unique. Dans le premier cas 4 aliquotes ont été pesées directement puis mesurées. Dans le second cas un contrôle double sur le poids a été mis en place, améliorant la reproductibilité des résultats.

II.3 – La séparation chimique

Après avoir obtenu une solution homogène le but va être de séparer l'élément que l'on désire étudier du reste des éléments et de purifier cette élution le mieux possible pour que la mesure au spectromètre de masse soit la plus précise possible. En effet la présence d'une matrice complexe d'élément lors de l'ionisation au spectromètre de masse peut avoir des effets néfastes divers, tels qu'une baisse de l'ionisation ou des interférences sur les masses mesurées. Afin d'éliminer ces effets nous avons utilisé la méthode de séparation des éléments par des résines. Nous avons utilisé des protocoles employés au laboratoire avec, parfois, quelques petits perfectionnements, à l'exception du protocole lié à la séparation du Ra qui a été entièrement remanié pour pouvoir s'affranchir totalement des terres rares (REE) qui empêchaient une complète ionisation du Ra lors de la mesure.

II.3.1 – Principe de la séparation

Deux grands types de résines ont été utilisés : les résines échangeuses d'ions et les résines spécifiques.

Les premières vont utiliser l'affinité des différents cations (dans le cas d'une résine cationique) ou des différents anions (dans le cas d'une résine anionique) vis-à-vis de la résine selon leur charge (plus elle est élevée plus l'affinité est forte) puis, pour des charges identiques, selon le numéro atomique de l'élément. Cela permet d'avoir des paliers d'élution selon la forme de la colonne, dans laquelle la résine est placée, et selon les acides utilisés et, au final, de séparer les éléments les uns des autres.

Les secondes sont fabriquées pour avoir des affinités particulières avec une famille d'éléments et vont surtout permettre de purifier une fraction contenant l'élément désiré des éléments dont le comportement est trop proche lors de l'utilisation de résines échangeuses d'ions pour être séparés. Un exemple de ces résines est la résine Sr-Spec fabriquée par Eichrom que nous avons utilisée pour séparer le Ra du Ba. Cette résine a été conçue, au départ, pour permettre de séparer et purifier le Sr. Son affinité pour les LILE la rend très pratique pour séparer les LILE entre eux, du fait d'affinités différentes, ce qui permet des paliers d'élution séquentiels de ces éléments dans cette colonne. Le baryum et le radium sont des LILE et Horowitz et al. (1991) puis Chabaux et al. (1994) ont montré l'intérêt d'utiliser cette résine spécifique pour séparer ces deux éléments au comportement chimique pourtant très proche.

Les résines sont placées dans des colonnes dont le rapport de forme est ajusté pour que la séparation soit la plus précise possible. Les autres paramètres ajustables sont la quantité de résine employée, la molarité des acides utilisés ou encore la quantité de ces derniers. Les éléments à séparer sont en général fixés en haut de colonne puis élués successivement à l'aide d'éluants différents et sélectifs. Des échanges entre les deux phases (résine et solution) se produisent, résultant en un passage d'éléments de la solution dans la résine et inversement lors de l'élution.

II.3.2 – Principe de la dilution isotopique

La détermination des concentrations d'un élément ne peut s'effectuer directement au spectromètre de masse à thermo-ionisation. Pour pouvoir mesurer très précisément les teneurs, nous avons utilisé la technique de la dilution isotopique qui consiste à ajouter à l'échantillon une quantité connue d'un traceur. Le traceur est une solution enrichie en un isotope artificiel ou très peu abondant de l'élément considéré dans l'échantillon. La mesure de la composition isotopique du mélange ainsi créé permet de déterminer la concentration de l'élément dans l'échantillon. Ce principe suit la loi de dilution isotopique communément admise suivante :

$$\left[{}^b\text{X} \right]_{\text{E}} = \left[{}^a\text{X} \right]_{\text{T}} \times \frac{m_{\text{T}}}{m_{\text{E}}} \times \left[\frac{1 - \left(\frac{{}^a\text{X}}{{}^b\text{X}} \right)_{\text{Mel}} \times \left(\frac{{}^b\text{X}}{{}^a\text{X}} \right)_{\text{T}}}{\left(\frac{{}^a\text{X}}{{}^b\text{X}} \right)_{\text{Mel}} - \left(\frac{{}^a\text{X}}{{}^b\text{X}} \right)_{\text{T}}} \right]$$

${}^a\text{X}$ et ${}^b\text{X}$ sont deux isotopes de l'élément X. T est l'indice du traceur, Mel celui du mélange échantillon/traceur et E celui de l'échantillon. M représente la masse pesée au départ, soit de l'échantillon, soit du traceur, selon l'indice. Les concentrations sont notées entre crochets et les rapports isotopiques entre parenthèses. Pour la concentration totale il est nécessaire, ensuite, d'additionner tous les isotopes de l'élément.

Les différents traceurs utilisés ont été : un traceur mixte enrichi en ${}^{230}\text{Th}$ et ${}^{235}\text{U}$ pour les mesures des teneurs en Th et U, un traceur enrichi en ${}^{136}\text{Ba}$ pour le Ba et un traceur enrichi en ${}^{228}\text{Ra}$ pour le Ra. Ce dernier a été fabriqué à partir d'un sel de nitrate et purifié pour ne pas contenir de thorium.

L'intérêt de l'utilisation d'un traceur double dans le cas de U et Th est de diviser par 2 le nombre d'attaques et de chimies nécessaires à la mesure des concentrations et de diminuer drastiquement l'erreur induite par l'erreur sur la quantité de traceur ajouté. Les concentrations sont directement tirées des équations suivantes :

$$\left[\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right]_{\text{E}} = \frac{M_{238}}{M_{235}} \times \left[\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{T}} \times \frac{m_{\text{T}}}{m_{\text{E}}} \times \frac{\left[\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right]_{\text{Mel}} - \left[\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right]_{\text{T}}}{1 - \left[\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{E}} \times \left[\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right]_{\text{Mel}}}$$

$$\text{avec } \left[\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{E}} = \frac{1}{137,88} = 0,0725 \text{ le rapport naturel.}$$

$$\left[\frac{^{232}\text{Th}}{^{230}\text{Th}} \right]_{\text{E}} = \frac{M_{232}}{M_{230}} \times \left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \right]_{\text{T}} \times \frac{m_{\text{T}}}{m_{\text{E}}} \times \left(\left[\frac{^{232}\text{Th}}{^{230}\text{Th}} \right]_{\text{Mel}} - \left[\frac{^{232}\text{Th}}{^{230}\text{Th}} \right]_{\text{T}} \right)$$

le ^{230}Th provenant de l'échantillon pouvant être négligé étant donné le rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ naturellement très élevé. Pour rappel, le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) qui est communément utilisé et qui varie, comme nous l'avons vu dans le chapitre I entre 0,5 et 3 dans les laves mondiales, est un rapport d'activité qui correspond au rapport entre le rapport des constantes de désintégration $\lambda_{232\text{Th}}/\lambda_{230\text{Th}}$ et le rapport isotopique $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ mesuré au spectromètre de masse : ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) = ($\lambda_{232\text{Th}}/\lambda_{230\text{Th}}$)/ $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$. Le rapport $\lambda_{232\text{Th}}/\lambda_{230\text{Th}}$ est égal à 185.855. Les indices sont identiques à ceux de la loi générale.

Les concentrations des traceurs sont vérifiées à intervalles réguliers en utilisant un échantillon de concentration connue, déterminée de manière indépendante (Williams et al., 1992) : A-THO dans notre cas. En effet, les traceurs étant conservés sous forme de solution, l'évaporation, quasi-inévitable, de l'eau va concentrer le traceur et il est indispensable de vérifier sa concentration pour que les mesures soient justes. Le rapport isotopique du traceur de Ra a été vérifié également directement, en évaporant une aliquote de la solution de traçage et en mesurant la valeur du rapport de cette aliquote au spectromètre de masse.

Il est important de noter que le rapport entre le traceur et l'échantillon n'est pas choisi au hasard et qu'il est important de respecter une certaine gamme pour minimiser l'amplification de l'erreur propagée sur la teneur de l'échantillon. Webster (1960) a ainsi

démontré que le rapport isotopique mesuré peut être obtenu avec une précision optimale en minimisant le facteur d'amplification M qui est donné par la relation :

$$M = \frac{R_m(R_T - R_E)}{(R_T - R_m)(R_m - R_E)}$$

avec R_m le rapport mesuré, R_T le rapport du traceur et R_E le rapport de l'échantillon. Ce facteur M sera minimal pour une valeur de R_m telle que

$$R_m = \sqrt{R_T R_E}$$

Cela donne, pour les éléments auxquels nous nous intéressons :

$R_m(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}) = 0,001$; $R_m(^{235}\text{U}/^{238}\text{U}) = 0,02$; $R_m(^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}) = 15,3$; et $R_m(^{136}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}) = 1,06$.

Il n'a pas été toujours possible de se placer dans les conditions optimales de traçage pour plusieurs raisons. En effet, dans le cas des mesures des teneurs en uranium et thorium à l'aide du traceur mixte il a fallu faire en sorte que le rapport mesuré ne soit pas trop faible (problèmes analytiques évidents) et trouver un compromis pour qu'à la fois l'U et le Th soient mesurés dans des conditions optimales. Dans le cas du Ra, pour ne pas avoir un rapport trop grand entre ^{226}Ra et ^{228}Ra , nous avons choisi une valeur inférieure à la valeur calculée de R_m (pour que le signal de ^{228}Ra puissent être suffisamment élevé pour ne pas induire une erreur analytique plus grande). Les conditions dans lesquelles nous nous sommes placées sont indiquées dans la figure II.3.2.a.

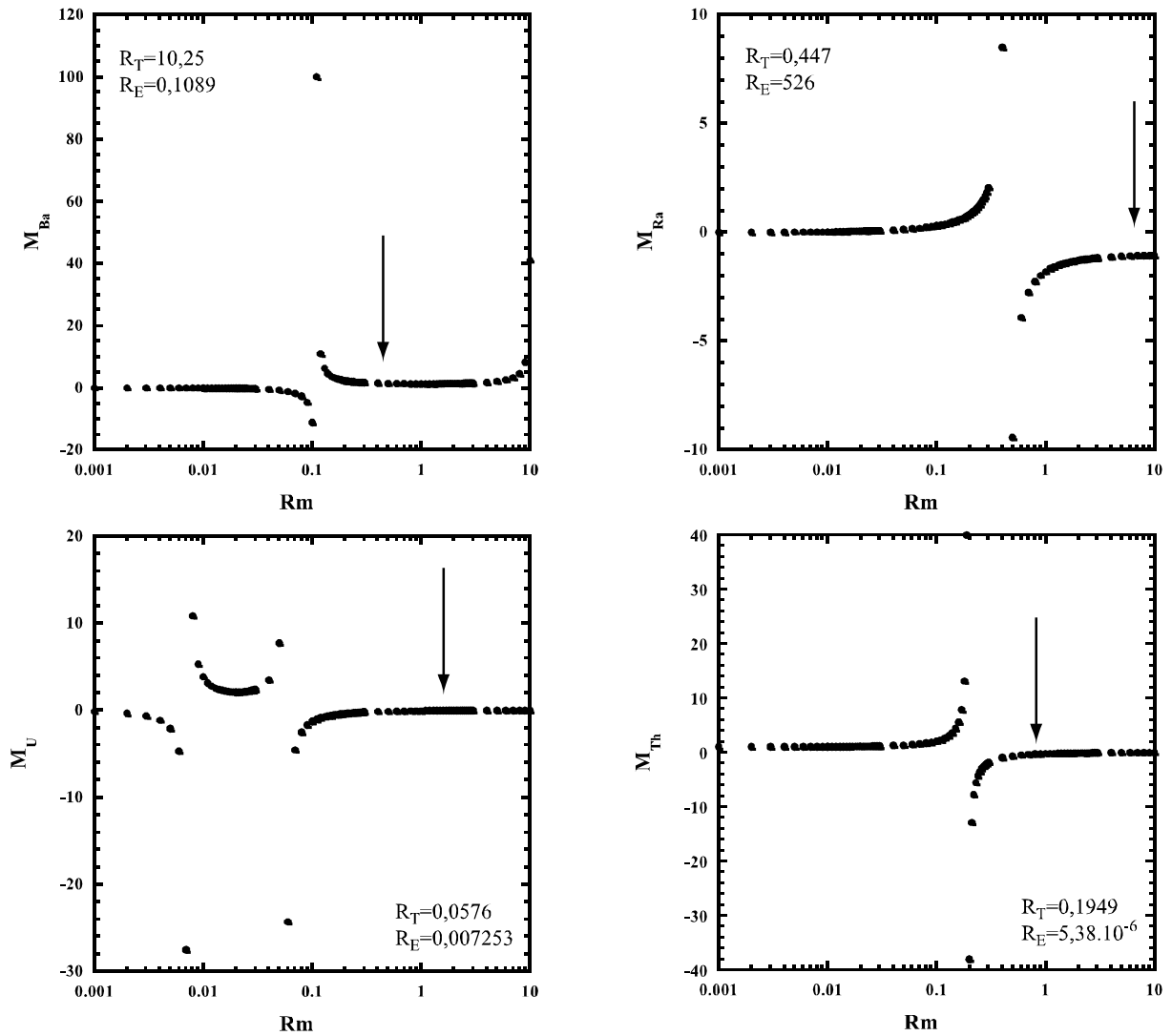


Figure II.3.2.a : Facteur de minimisation de l'amplification de l'erreur relative à l'ajout de solution enrichie en fonction du rapport mesuré (en échelle log). La flèche représente les conditions moyennes dans lesquelles nous nous sommes placés en fonction de l'élément considéré. Les caractéristiques du traceur et de l'échantillon sont notées dans chaque graphique.

II.3.3 – Teneurs en Uranium et Thorium

Pour pouvoir mesurer les teneurs en U et Th de nos échantillons par la méthode de la dilution isotopique, nous avons, après l'ajout du traceur et l'attaque acide (dans cette ordre pour une attaque spécifique et dans l'ordre inverse pour une attaque unique) nous avons appliqué la méthode détaillée dans le tableau suivant, pour éluer ces deux éléments ensemble et permettre ensuite leur mesure simultanée au spectromètre de masse. La résine utilisée est une résine anionique de type AG1-X8, le premier passage s'effectuant sur un volume de résine de 5 ml suivi d'un second passage sur colonne d'1 ml. « Chargement échantillon » signifie que l'échantillon est repris dans le volume d'acide indiqué puis ce mélange est chargé dans la colonne, sur la résine.

Volume de résine cationique	5ml	1ml
Préparation des colonnes	Remobiliser la résine et laver avec de l'acide nitrique dilué	Remobiliser la résine et laver avec de l'acide nitrique dilué
Conditionnement colonne	5 ml d' HNO_3 7N	2 ml d' HNO_3 7N
Chargement échantillon	2 ml d' HNO_3 7N	0,3 ml d' HNO_3 7N
Lavage	3 ml d' HNO_3 7N 4 ml d' HNO_3 7N	1,5 ml d' HNO_3 7N 1,5 ml d' HNO_3 7N
Récupération des éléments	Eléments traces	U + Th
Elution	6 ml d' H_2O 6 ml d' HCl 6N	2 ml d' H_2O 2 ml d' HCl 6N
Fraction contenant éch.	Mettre à évaporer	Mettre à évaporer
Nettoyage des colonnes	Eau + HNO_3 1N + eau	Eau + HNO_3 1N + eau

II.3.4 – Teneurs en Baryum.

La méthode appliquée pour l'analyse des concentrations en Ba est résumée dans le tableau suivant. Ce sont des résines cationiques de type AG-50-X8 qui ont été employées.

Volume de résine résine cationique	5ml	1ml
Préparation des colonnes	Remobiliser la résine Et laver avec de l'acide nitrique dilué	Remobiliser la résine et laver avec de l'acide nitrique dilué
Conditionnement colonne	6 ml d'HCl 3N	2 ml d'HCl 3N
Chargement échantillon	2 ml d'HCl 3N	0,4 ml d'HCl 3N
Lavage	11 ml d'HCl 3N 11 ml d'HCl 3N	2 ml d'HCl 3N 2,5 ml d'HCl 3N
Récupération des éléments	Ca + Ba	Ba
Elution	0,5 ml d'H ₂ O 7 ml d'HNO ₃ 4N	0,5 ml d'H ₂ O 3 ml d'HNO ₃ 4N
Fraction contenant éch.	Mettre à évaporer	Mettre à évaporer
Nettoyage des colonnes	Eau + HNO ₃ 1N + eau	Eau + HNO ₃ 1N + eau

II.3.5 – Rapports isotopiques d'uranium et de thorium

Afin de déterminer les rapports isotopiques de l'uranium et du thorium des échantillons, plusieurs étapes, résumées ci-après sont nécessaires. La première étape de ces éluions est commune et permet de séparer le Th de l'U avant de les purifier séparément.

Colonnes de résine anionique (AGX 1-8) 10 ml

Conditionnement	8 ml	HCl 6N
	8 ml	
	8 ml	
	8 ml	
Chargement échantillon	10 ml	HCl 6N
Le Th est récupéré tout de suite		
Elution de l'U	10 ml	H ₂ O
	12 ml	HNO ₃ dilué

Pour purifier l'U et permettre la mesure du rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ au spectromètre de masse il est procédé comme suit. De plus, pour permettre le contrôle du fractionnement de masse lors de la mesure au spectromètre de masse nous avons ajouté un traceur de ^{233}U - ^{236}U connu, à ce stade de la chimie (voir II.4.5).

Colonnes anioniques (AGX 1-8) 2 ml

Conditionnement	6 ml	HNO ₃ 7-8N
Chargement échantillon	1 ml	HNO ₃ 7-8N
Lavage	6 ml	HNO ₃ 7-8N
Elution	5 - 5 - 2 ml	H ₂ O

Colonnes anioniques (AGX 1-8) 150 µl (2 passages)

Conditionnement	3 x 150 µl	HNO ₃ 7-8N
Chargement échantillon	75 µl	HNO ₃ 7-8N
Lavage	150 µl	HNO ₃ 7-8N
	150 µl	
	150 µl	
Elution	6 x 150 µl	H ₂ O

Les micro-colonnes (150 µl) utilisées ont un rapport de forme très grand (faible largeur sur grande longueur) pour permettre une purification optimale.

Pour le Th, la chimie utilisée en routine au Laboratoire Magmas et Volcans, qui mène à une fraction pure de Th (dépourvue d'U et d'interférences avec d'autres éléments lors de la mesure) est assez lourde avec quatre passages supplémentaires sur différentes colonnes.

Colonnes de résine anionique (AGX 1-8) 20 ml

Conditionnement	10 ml	HNO ₃ 7-8N
	10 ml	
	10 ml	
Chargement échantillon	5-10 ml	HNO ₃ 7-8N
Lavage	60 ml	HNO ₃ 7-8N
Elution	1 ml	H ₂ O
	35 ml	HCl 6N

Colonnes de résine anionique (AGX 1-8) 1 ml

Conditionnement	3 ml	HNO ₃ 7-8N
Chargement échantillon	0,3 ml	HNO ₃ 7-8N
Lavage	2 ml	HNO ₃ 7-8N
Elution	qques gouttes	H ₂ O
	3 ml	HCl 6N

Colonnes de résine anionique (AGX 1-8) 150 µl (2 passages)

Conditionnement	1-2 ml	HNO ₃ 7-8N
Reprise échantillon	50 µl	HNO ₃ 7-8N
Lavage	50 µl	HNO ₃ 7-8N
	50 µl	
	700 µl	
Elution	1 goutte	H ₂ O
	400 µl	HCl 6N

II.3.6 – Le Radium

La méthode de séparation du radium initialement utilisée au laboratoire, dérivée des méthodes mises en place par Volpe et al. (1991), Cohen et O’Nions (1991) et Chabaux et al. (1994), avait pour but premier de séparer le Ba du Ra à plus de 99,9%. Cependant cette méthode possédait l’inconvénient majeur de très mal séparer les Terres Rares du Ba et du Ra, ce qui conduisait à une mauvaise ionisation de ce dernier lors de la mesure au spectromètre de masse. En effet le Ra n’est présent dans les roches que dans des proportions très faibles en comparaison des teneurs en terres rares (quelques pg.g^{-1} (ppt) au maximum contre des $\mu\text{g.g}^{-1}$ (ppm) soit un rapport d’abondance de 10^6 à 10^9 ; le rapport Ba/Ra variant, pour sa part de 10^8 à 10^{10}). Nous avons donc décidé d’optimiser cette méthode afin d’améliorer ce rendement de séparation et par ce fait la mesure.

La première étape de séparation par colonnes cationiques a été repensée, dans le but de séparer les terres rares dès ce stade et de ne pas rajouter d’étape supplémentaire. Puisque le Ba est considéré comme un analogue chimique (« proxy ») du Ra (voir Blundy et Wood, 2003) cet élément nous sert de référence lors des analyses à l’ICP-MS pour déterminer dans quelle fraction se trouve le Ra, ce dernier étant présent bien en deçà des limites de détection. Les différentes procédures testées dans ce travail, effectué en collaboration avec D. Lardière et K. David au laboratoire, peuvent être trouvées dans Lardière (2004). Finalement c’est une procédure en HCl 2N puis HNO_3 2N qui s’est révélée la plus efficace, comme le montre la figure II.3.6.a.

Les volumes de résine et donc d’acides utilisés sont importants mais des blancs suffisamment faibles permettent de valider cette méthode et de l’utiliser en routine. En effet, nous avons mesuré indépendamment le traceur seul et nous avons fait subir à une aliquote de traceur la totalité du protocole d’élution de Ra. Les résultats des mesures du traceur « pur » et du traceur ayant traversé l’intégralité du protocole de chimie du Ra sont indissociables au niveau de précision de la mesure et permettent de s’affranchir des blancs de procédure. La chimie sur le standard a débuté le même jour que la mise en évaporation du « témoin » et la mesure a été faite dans les mêmes conditions à la même date. Les résultats des mesures au spectromètre de masse à thermo-ionisation sont $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra} = 0,445 \pm 5$ ($n=2$) pour le traceur seul et $0,446 \pm 5$ (erreur interne de mesure à 2σ pour ces deux mesures) pour le traceur ayant subi la chimie.

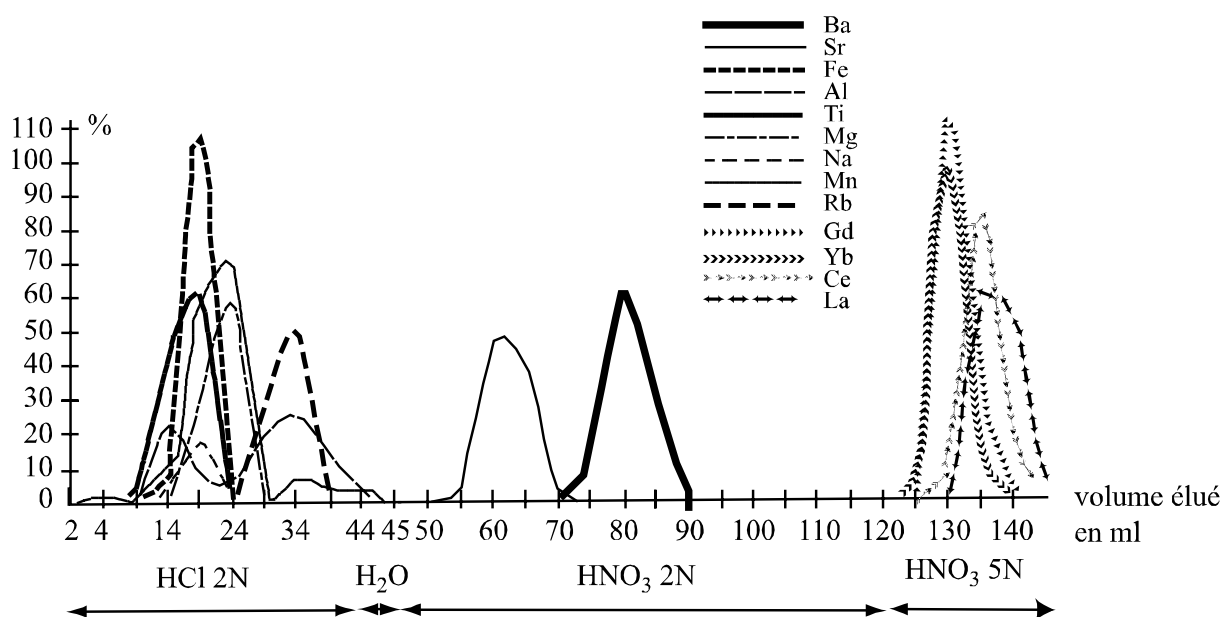


Figure II.3.6.a : Profil d'élution de la procédure en HCl 2N et HNO₃ 2N. Les différentes fractions récoltées en chimie ayant été analysées à l'ICP-MS.

Lors de la mesure au spectromètre de masse à thermo-ionisation, pour la même quantité de Ra au départ (de l'ordre de la centaine de fg), l'ionisation a été améliorée d'un facteur 10 en moyenne (de 4 à 30 fois meilleure) pour les mêmes conditions de mesure, permettant de mesurer des signaux de ²²⁸Ra (isotope le moins abondant) de plusieurs centaines de coups, contre moins de la centaine avec l'ancienne méthode (cf. tableau II.3.6.b). La quasi absence de terres rares est vérifiée en scannant les masses correspondantes avant la mesure et en les analysant à l'aide du Daly. Seuls quelques coups par secondes au plus, jusqu'à la centaine parfois, sont mesurés et qui sont à comparer avec les quelques millivolts jusqu'à quelques volts précédemment. La présence de « matériel » sur les masses correspondant aux terres rares peut provenir de quelques terres rares n'ayant pas été éliminées durant la chimie, mais pourraient aussi provenir d'interférences provoquées par des hydrocarbures créés à partir de l'activateur et de quelques particules de résine ayant pu traverser la colonne et se retrouver dans le dépôt. En effet, le signal sur ces masses a tendance à diminuer très rapidement lors du chauffage du filament pour atteindre les températures d'analyse.

Date de mesure	01/12/03	01/06/04
Intensité du signal en Ampères	$3 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-15}$
Intensité du courant appliqué au filament	3,03	3,15
Température du filament (°C)	1709	1693
Vide dans la source (mbar)	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$

Tableau II.3.6.b : Comparaison du signal et des conditions de mesure avec l'ancienne méthode et la nouvelle sur le standard A-THO (même quantité attaquée). Le protocole utilisé pour permettre l'élution de Ra est détaillé dans les tableaux suivants.

Colonnes de résine cationique AG-50-X8 de 10 ml

Conditionnement :	5 ml HCL 2N
Chargement :	2 ml HCl 2N
Rinçage :	2 ml HCl 2N
Elution majeurs :	40 ml HCl 2N
	1 ml H ₂ O
Elution Sr :	30 ml HNO ₃ 2N
Elution Ba + Ra :	20 ml HNO ₃ 2N

Les terres rares viennent ensuite, donc le lavage après utilisation est important même s'il est fastidieux et se déroule comme suit : 30ml HNO₃ 5N, 50 ml H₂O, 50 ml HCl 6N, 50ml H₂O, 50 ml HCl 6N, 50 ml H₂O.

Puis colonnes de résine cationique AG-50-X8 de 1 ml

Conditionnement :	2 ml HCL 3N
Chargement :	0,4 ml HCl 3N
Rinçage :	2 ml HCl 3N
Elution majeurs :	2,5 ml HCl 3N
Elution Ba + Ra :	0,5 ml H ₂ O
	3 ml HNO ₃ 4N

Nettoyage en eau puis HCl 6N

Enfin 2 passages sur résine Sr-Spec dans des colonnes de 150 µl pour éliminer Ba

Conditionnement	1 ml d'HNO ₃ 3N
Chargement	50 µl d'HNO ₃ 3N
Rinçage	50 µl d'HNO ₃ 3N
Elution du Ra	350µl d'HNO ₃ 3N
Nettoyage des colonnes	Eau + HNO ₃ 1N
	+eau

Cette méthode permet, outre la séparation du Baryum, l'élution de l'intégralité des terres rares (à peine perceptibles à l'état de trace) de la fraction pure de Ra.

II.4 - La spectrométrie de masse à thermo-ionisation

La spectrométrie de masse a vu son avènement dans le domaine des déséquilibres des séries de l'uranium à la fin des années 80 (Chen et al., 1986 ; Edwards et al., 1987 ; Goldstein et al., 1989) puis au début des années 90 avec l'arrivée sur le marché de spectromètres de masse à thermo-ionisation munis de plusieurs collecteurs et dédiés spécialement à ce type de mesures (Goldstein et al., 1991 ; Palacz et al., 1992 ou encore McDermott et al., 1993). La perspective de pouvoir mesurer les déséquilibres avec une précision aussi bonne que celle obtenue par la spectrométrie α précédemment employée en utilisant une quantité d'échantillon plus faible et dans un temps d'analyse beaucoup plus court a précipité le développement de cette méthode. Nous verrons dans cette partie la manière dont les résultats de cette thèse ont été obtenus pour les différents éléments et les développements qui ont été effectués dans certains domaines (mesure du Th particulièrement) pour pouvoir s'appliquer le mieux possible à notre problématique.

II.4.1 - Principe général de la spectrométrie et spécificité des mesures des séries de l'uranium

Pour rappeler (très brièvement) le principe général de la spectrométrie à source solide et thermo-ionisation le cheminement de l'analyse du départ (échantillon) au résultat (mesure en elle même) peut être résumé ainsi. Après avoir subi l'attaque acide et la purification par une chimie spécifique, l'élément considéré provenant de l'échantillon étudié, est déposé sur un filament qui, lui même, va être placé dans la source du spectromètre de masse. Le filament va être chauffé sous vide pour permettre l'évaporation et l'ionisation de l'élément. Les ions formés vont être accélérés et focalisés dans un collimateur avant d'être envoyés dans le tube,

soumis à un champ magnétique qui va séparer les différents isotopes selon leur masse, et finalement aboutir à un collecteur qui mesurera l'intensité du signal obtenu. On remarque trois grandes étapes : la source, le tube et l'analyseur. Les deux étapes critiques dans le cas des déséquilibres vont être la source (choix du filament et de la géométrie de celui-ci pour une ionisation optimale) et l'analyseur (contraintes assez importantes sur ce point car les rapports entre les différents isotopes d'un élément peuvent être très grands (200.000 par exemple dans le cas de $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$), le plus faiblement présent des deux pouvant être représenté seulement à l'échelle de quelques coups seulement par seconde (un coup par seconde représente un ion de l'isotope mesuré venant « percuter » le détecteur, par seconde)). Nous reviendrons sur les détails des différents spectromètres utilisés selon la nécessité.

II.4.2 - Le Baryum

Le Baryum est un alcalino-terreux et possède donc, comme d'autres éléments tels que le Sr, une énergie de première ionisation faible. Ainsi il suffit d'un filament simple, sur lequel sera déposé l'échantillon purifié pour à la fois évaporer et ioniser le Ba. Pour reprendre l'échantillon nous avons utilisé un oxyde de tantale, une technique mise au point par Birck (1986) (la solution étant depuis appelée la « soupe de Birck ») qui servira d'activateur et permettra une meilleure stabilité de l'émission. Le dépôt se fait sur un filament de Re chauffé à 1A puis « flashé » en augmentant l'ampérage jusqu'à ce que le filament devienne rouge et en arrêtant le chauffage.

La mesure se fait sur un Cameca TSN 206, un spectromètre de masse à mono-collection (multiplicateur d'électron ou cage de faraday) et dont la source n'accepte qu'un échantillon à la fois. Le rapport $^{136}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ est mesuré sur une cage de Faraday en faisant varier le faisceau entre la mesure du ^{136}Ba et celle du ^{138}Ba (acquisition en mode dynamique). La variation du signal (décroissance) est prise en compte lors de cette mesure pour que les 2 isotopes soient considérés comme ayant été mesurés dans les mêmes conditions. De plus, la masse des isotopes du Ba étant assez faible et la technique employant un filament simple, cette mesure est sujette à un fractionnement de masse important. Le fractionnement (ou discrimination) de masse est une dérive de la valeur vraie due à la vaporisation préférentielle de l'isotope léger par rapport au lourd. Pour diminuer au maximum ce risque nous avons volontairement mesuré le rapport $^{136}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ avec une intensité assez faible et sur un nombre de cycles important (toujours plus de 50 cycles) en vérifiant que le rapport était constant dans le temps (figure II.4.2.a). Ces précautions nous permettent de mesurer le rapport $^{136}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$

dans des conditions de fractionnement de masse très faible (bien en deçà de la précision affichée) et constant. Ce grand nombre de cycles permet d’afficher une précision interne de moins de 0,1%.

En plus du standard A-THO mesuré pour permettre de calibrer le traceur nous avons mesuré indépendamment d’autres échantillons d’A-THO pour vérifier la stabilité des conditions de mesure entre 2 échantillons. Les résultats sont satisfaisants et l’on peut considérer que l’erreur sur la concentration de Ba des échantillons est donnée avec une bonne précision et une erreur relative de 1%.

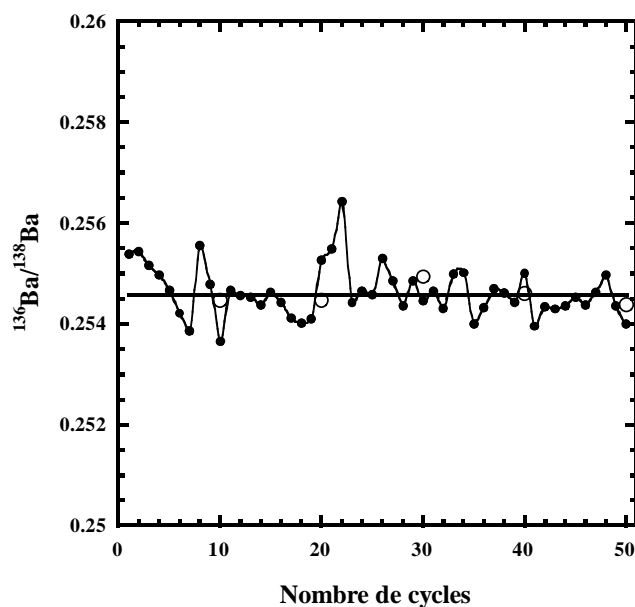


Figure II.4.2.a : Evolution des valeurs mesurées du rapport $^{136}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ en fonction du nombre de cycles dans un échantillon de standard A-THO. Les cercles vident représentent la moyenne de chaque bloc et le trait horizontal épais la moyenne globale. Les moyennes s’entendent avant réjection automatique des valeurs les plus distantes de la moyenne (jusqu’à 10% des valeurs peuvent être retirées pour le calcul final).

II.4.3 - Le Radium

Le radium est, tout comme le baryum, un alcalino-terreux et possède donc une énergie de première ionisation très faible. L'échantillon est donc repris dans 1 μ l de la « soupe de Birck » puis déposé sur filament simple de Re à 1A (ce filament avait précédemment été dégazé à 4A pendant 30 minutes). Ce filament est ensuite chauffé au brun pendant 10 secondes pour anéantir toute trace de résidu organique pouvant provenir, par exemple, de la résine Sr-Spec.

La mesure s'effectue sur un VG 54-30, un spectromètre de masse créé dans l'optique, notamment, de mesurer les déséquilibres des séries de l'uranium. Il compte 7 cages de Faraday et un multiplicateur d'électrons de type Daly. Dans le cas du Ra, seul le Daly est utilisé du fait de la faible abondance de cet élément et du rapport assez faible, après ajout du traceur, entre ^{226}Ra et ^{228}Ra qui permet de les mesurer tous deux dans les mêmes conditions.

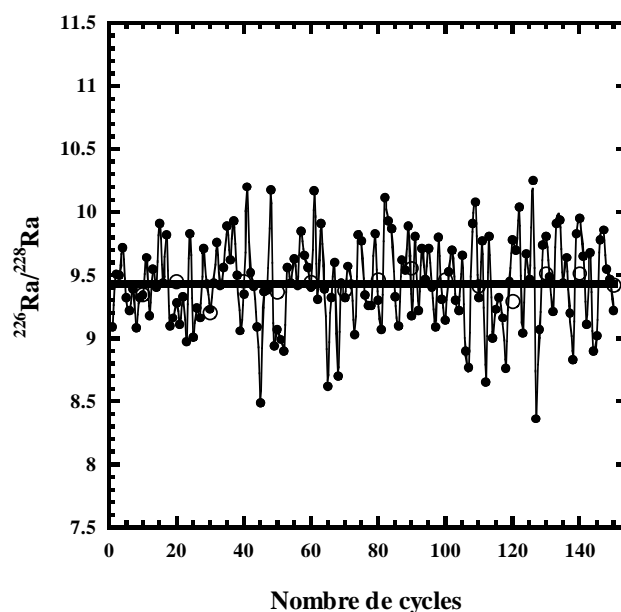


Figure II.4.3.a : Evolution des valeurs mesurées du rapport $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ en fonction du nombre de cycles dans un échantillon de standard A-THO. Les cercles vides représentent la moyenne de chaque bloc et le trait horizontal épais la moyenne globale. Les moyennes s'entendent avant réjection des valeurs les plus distantes de la moyenne (jusqu'à 15% des valeurs peuvent être retirées pour le calcul final).

Toute la phase de réglage et de contrôle de l'instrument avant la mesure (focalisation en particulier) s'effectue sur le Ba restant dans l'échantillon déposé. En effet, bien que 99,9%

du Ba ait été séparé du Ra, il en reste suffisamment pour régler les paramètres de mesure à basse température de filament et assez haute intensité de signal, cela permettant de conserver le maximum de Ra pour la mesure et d'avoir un réglage plus fin.

Les blocs de mesures contiennent 10 cycles où chaque isotope est mesuré pendant 5 secondes, le bruit de fond étant mesuré pendant 15 secondes en début de bloc. Le signal est focalisé entre chaque bloc et la ligne de base est vérifiée comme étant nulle sur les masses environnant les masses mesurées. Une analyse complète compte 15 blocs et permet une erreur de moins de 1% à 2σ (grâce à la nouvelle méthode de chimie (voir II.3.6) ce qui constitue une amélioration de 50% par rapport aux anciennes analyses). L'erreur externe sur les dupliqués constatée est de moins de 2% à 2σ . Tout comme pour la mesure de Ba la discrimination de masse pourrait être un facteur important dans la mesure du rapport $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$. Sur une analyse longue on n'observe pas de variation de la moyenne (figure II.4.3.a) dans ces conditions de mesure (température du filament assez faible). On peut supposer que, comme pour le Ba, la discrimination de masse est faible et constante, et donc comprise dans l'erreur corrélée à ces analyses.

Les conditions de mesure moyennes sont les suivantes :

Nombre de cycles	150
Intensité du signal en Ampères	$1 \cdot 10^{-15}$
Intensité du courant appliqué au filament	3,1
Température du filament (°C)	1700
Vide dans la source (mbar)	$9 \cdot 10^{-9}$

Tableau II.4.3.b : Conditions de mesure pour les teneurs en ^{226}Ra .

Les résultats des mesures des standards A-THO indépendantes (qui ne servaient pas à contrôler les caractéristiques du traceur) au moment de la mesure sont données dans la figure II.4.3.c.

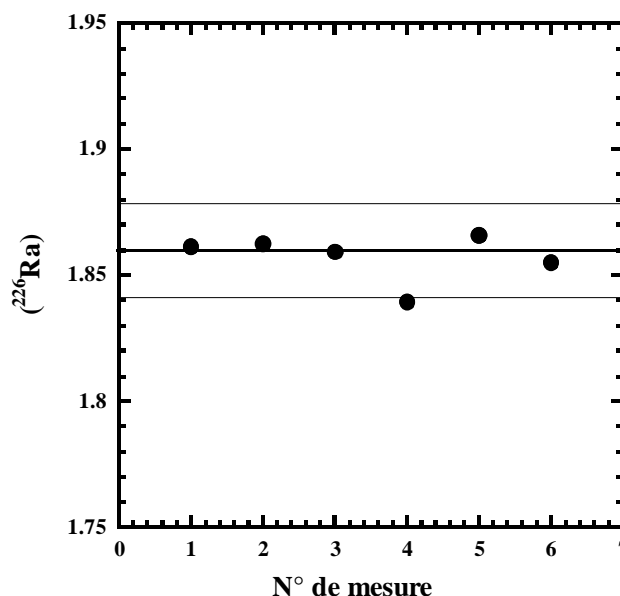


Figure II.4.3.c : (^{226}Ra) en dpm/g mesuré dans le standard A-THO en fonction du numéro de mesure. La droite horizontale en gras représente la valeur admise pour A-THO (1,86), les droites plus fines représentent un écart de 1% à cette droite. Ces mesures sont effectuées de manière indépendante (attaque différente) de celles servant à calibrer le traceur.

II.4.4 – Les teneurs en uranium et thorium

Les teneurs en U et Th ont été mesurées l'une après l'autre sur le même filament et le même dépôt grâce à l'utilisation d'un traceur mixte pour la dilution isotopique. Le chargement se fait sur les deux filaments latéraux (appelés évaporateurs) d'un montage triple filaments de Re (le filament central jouant le rôle d'ionisateur). L'échantillon est repris dans 5 μl d'HCl 3N et la moitié seulement de cette quantité est déposée sur les filaments soumis à un courant d'une intensité de 1 A. Les filaments latéraux sont montés doucement à 1,8 A avant d'être placés dans la source du Cameca TSN 206. Le montage en triple filament et la masse élevée des isotopes de l'U et du Th garantissent un fractionnement de masse assez faible qui est tout de même évalué en vérifiant que la valeur des rapports $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ mesurés (qui représentent les rapports $[\text{}^{235}\text{U}/^{238}\text{U}]_{\text{mélange}}$ et $[\text{}^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}]_{\text{mélange}}$) ne sont pas

fonction de l'intensité du signal et de la température des filaments (qui varient entre chaque blocs cf. figure II.4.4.a).

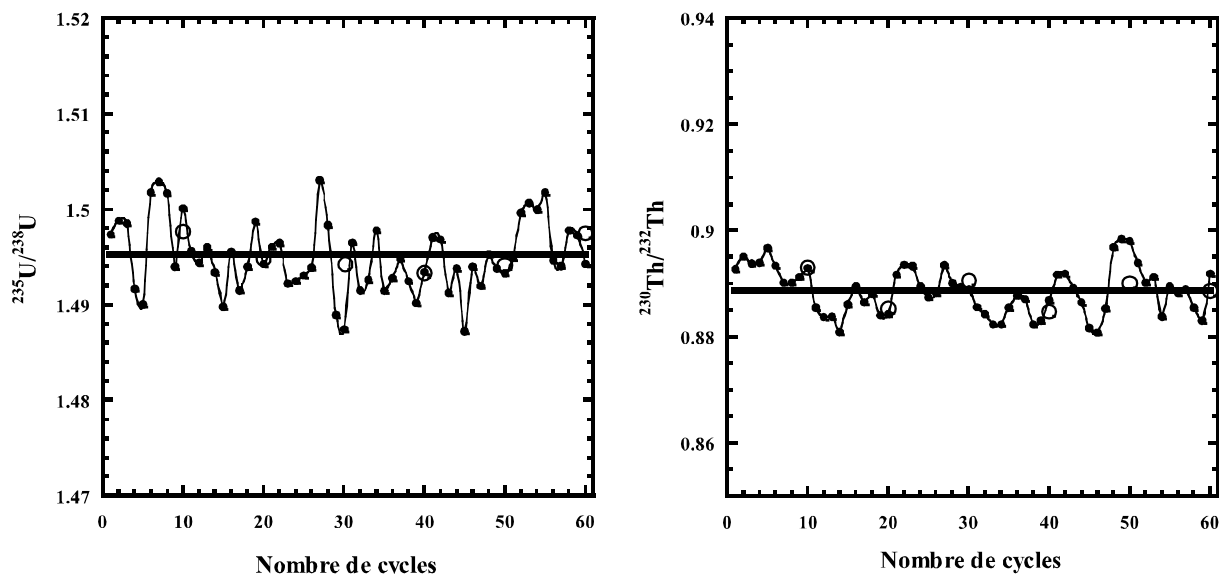


Figure II.4.4.a : Evolution des valeurs mesurées des rapports $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en fonction du nombre de cycles dans un échantillon de standard A-THO. Les cercles vident représentent la moyenne de chaque bloc et le trait horizontal épais la moyenne globale. Les moyennes s'entendent avant éjection des valeurs les plus distantes de la moyenne (jusqu'à 10% des valeurs peuvent être retirées pour le calcul final).

Le filament central est porté à 4 A et les latéraux à 1,8 A pour mesurer le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ sur le multiplicateur d'électron. La mesure se fait en 5 blocs de 10 cycles permettant une précision meilleure que 0,1%. Chaque cycle voit l'alternance de la mesure de ^{235}U puis de ^{238}U pendant 3 secondes (le bruit de fond est mesuré à chaque cycle et déduit des mesures). L'évolution du signal est contrôlée et une correction automatique est faite pour permettre de remettre les mesures des deux isotopes dans les mêmes conditions. La focalisation est ajustée entre chaque cycles et les pics des deux isotopes sont centrés.

Le principe de la mesure de $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ est exactement le même, seules les conditions d'évaporation (à partir de 2,2 A) et d'ionisation (filament central chauffé à 4,5 A) changent. Les conditions moyennes de mesures se trouvent dans le tableau II.4.4.b.

Rapport mesuré	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
Nombre de cycles	50	50
Intensité du courant appliqué au filament central (A)	4	4,5
Intensité du courant appliqué au filament latéral (A)	1,8	2,2
Vide dans la source (mbar)	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Tableau II.4.4.b : Conditions de mesure moyennes des rapports $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

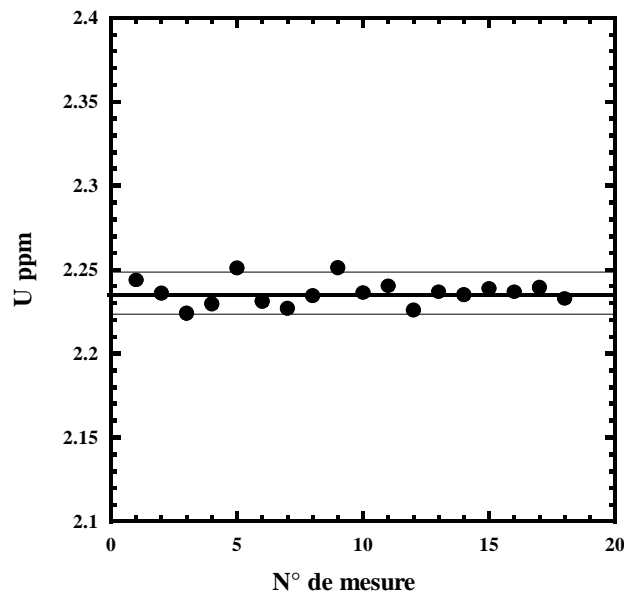


Figure II.4.4.c : Concentration en U (ppm) de l'obsidienne A-THO en fonction du numéro de mesure. La ligne en gras représente la valeur moyenne acceptée pour ce standard qui est indissociable de la moyenne de nos mesures. Les lignes plus fines schématisent la valeur acceptable (valeur standard $\pm 0,5\%$).

Les caractéristiques du traceur mixte sont contrôlées par la mesure du standard A-THO qui est également mesuré indépendamment pour vérifier la justesse des mesures. Les figures II.4.4.c. et II.4.4.d. montrent l'évolution des mesures du standard pour les concentrations d'uranium et de thorium. Les moyennes acceptées pour ce standard sont de 2,236 ppm pour l'U et 7,48 ppm pour le Th. La moyenne de nos mesures (n=18) donne 2,236 \pm 0,01 ppm pour l'U et 7,465 \pm 0.04 ppm pour le Th.

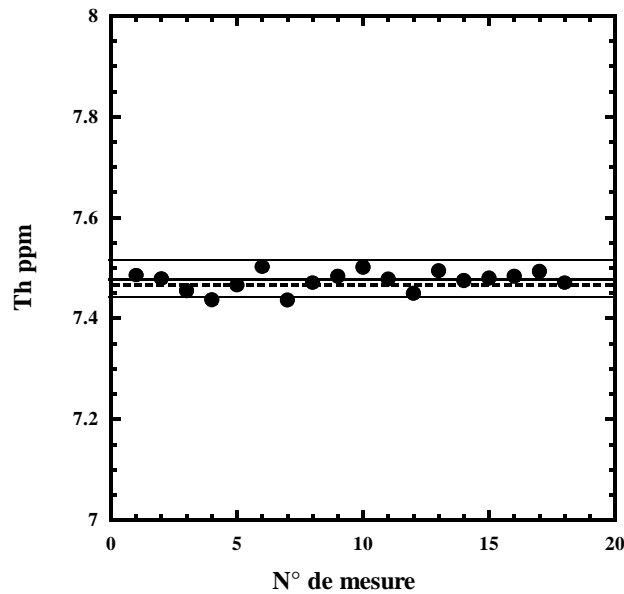


Figure II.4.4.d : Teneurs en Th (ppm) de l'obsidienne A-THO en fonction du numéro de mesure. La ligne en gras représente la valeur moyenne acceptée pour ce standard. La valeur moyenne de nos mesures est indiquée en pointillés. Les lignes plus fines schématisent la valeur acceptable (valeur standard $\pm 0,5\%$).

Les dupliqués sur le standard A-THO et sur les échantillons donnent tous une erreur inférieure à 0,5% sur les teneurs en U et Th.

II.4.5 – Les isotopes de l'uranium

Les isotopes de l'uranium sont mesurés dans le but d'utiliser les déséquilibres entre ^{234}U et ^{238}U qui peuvent être le reflet de l'altération subie par les roches étudiées. Les échantillons sont déposés sur un des filaments latéraux en Re ultra-pur (99,999%) d'un montage de filaments triples. Pour ce faire, l'échantillon est repris dans 1 μl d'acide chlorhydrique 3N et déposé sur un des filaments latéraux au centre duquel une goutte d'acide borique a déjà été évaporée. Le reste de la procédure de dépôt est le même que pour les mesures des teneurs en U et Th.

Une solution enrichie en ^{233}U et ^{236}U , deux isotopes artificiels non présents dans l'échantillon, a été ajoutée aux échantillons après la séparation du Th, non pas dans le but de mesurer les teneurs en U (qui ont été mesurées indépendamment) mais pour contrôler le fractionnement de masse lors de l'analyse. Le rapport $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ de l'échantillon étant connu

on peut vérifier si celui-ci est mesuré avec justesse dans les conditions d'analyse en mesurant, en plus des autres isotopes, le rapport $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ à l'aide du Daly. Cette méthode permet d'avoir un double contrôle sur le fractionnement de masse, le rapport naturel $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ de 137,88 pouvant être lui aussi vérifié. Les mesures effectuées sur les différents rapports sont corrigées de la valeur attendue du rapport $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$.

Pour pouvoir mesurer les différents rapports avec le plus de précision possible c'est le mode multi-dynamique qui a été préféré. Le mode multi-dynamique permet une plus grande précision en atténuant les biais corrélés à l'utilisation de différents détecteurs et différentes électroniques associées. Les cycles et temps de mesure sont rappelés dans le tableau II.4.5.a. La décroissance faible du signal est corrigée automatiquement pour les mesures dynamiques (rapports mesurés sur détecteur Daly par exemple).

Nous n'avons pu profiter des derniers développements de cette méthode (Richter et Goldberg, 2003 par exemple) à cause de la limite des cages de Faraday qui n'acceptent, au maximum, que 9 V de signal. Ainsi, le rapport $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ par exemple, ne peut être mesuré directement sur cage de Faraday (alors que plusieurs étapes pourraient le permettre (3 et 6, voir tableau II.4.5.a)) car même en saturation d' ^{238}U le signal de ^{234}U ne représenterait que 3mV. Or nous nous plaçons dans des conditions de mesures telles que le signal de ^{238}U dépasse rarement le volt, ce qui induirait un signal de ^{234}U plus faible que le seuil de détection des cages. L'erreur sur les rapports $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ ou $^{235}\text{U}/^{236}\text{U}$ (et les rapports « corrélés ») est donc améliorable par rapport à nos analyses mais tout à fait satisfaisante quant à la précision recherchée dans la gamme de variation observée dans nos échantillons.

étape	Collecteur					
	L1 (F)	Ax (D)	H1 (F)	H2(F)	H3 (F)	H4 (F)
1	232,5	233,5	234,5	235,5	236,5	237,5
2		234	235			238
3		235			238	
4	235	236		238		
5		237	238			
6		233		235		

Tableau II.4.5.a : Cycles de mesures des isotopes de l'uranium lors de l'analyse multi-dynamique. (F) pour cage de Faraday et (D) pour Daly. Chaque étape dure 5 secondes avec un repos de 4 secondes entre chaque étape. Le bruit de fond est mesuré en début de chaque cycle pendant 10 secondes.

Comme nous l'avons déjà précisé, c'est le rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ qui va nous intéresser. Pour pouvoir mesurer ce rapport avec la meilleure précision possible nous avons décidé de le mesurer, dans la même analyse, de plusieurs manières. Ainsi, puisque ce rapport est faible (de l'ordre de 10^{-8}) il a été d'abord mesuré directement, le ^{234}U étant récolté sur le Daly alors que le ^{238}U était envoyé sur une cage de faraday. Ensuite, nous nous sommes servi du pivot ^{235}U en mesurant $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ sur le Daly et en convertissant ce rapport en $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ naturel étant considéré (et vérifié lors de la mesure) comme étant constant. Cette méthode permet, outre le fait d'obtenir un double contrôle sur la mesure, de s'affranchir du gain, ce qui peut être intéressant à cause de l'utilisation du WARP (cf. partie dédiée au Th II.4.6). Nous avons finalement vérifié que le résultat était le même en mesurant le rapport $^{234}\text{U}/^{236}\text{U}$ sur le Daly et en remontant au rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ grâce au rapport $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesuré.

La sensibilité en abondance est mesurée grâce au rapport entre les masses 237 et 238 (uma (la masse 237 est censée être vide)) lors de la quatrième étape de chaque cycle (cf. tableau II.4.5.a). Elle est toujours meilleure que $5 \cdot 10^{-8}$.

La justesse de nos mesures a été vérifiée à l'aide de la solution standard U010. Une comparaison de la moyenne de nos mesures et des valeurs certifiées se trouve dans le tableau II.4.5.b.

	Rapport		
	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (ppm)	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (ppm)
U010 valeur certifiée	0,01014	54,66	68,80
U010 moyenne (n=6)	0,01016	54,72	69,06

Tableau II.4.5.b : Résultats des mesures du standard U010 et comparaison avec les valeurs certifiées.

L'erreur sur nos échantillons dupliqués étant toujours inférieure à 1% c'est cette erreur qui sera retenue comme étant l'erreur moyenne appliquée au rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Pour pouvoir exprimer le rapport d'activité final ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) il a fallu corriger les résultats obtenus par la méthode multi-dynamique de l'apport du traceur en ^{234}U et ^{238}U . En effet, celui-ci n'étant pas complètement pur en ^{234}U ni en ^{238}U , son apport dans le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ n'est pas négligeable. Pour effectuer la correction nous avons calculé le nombre d'atomes de ^{234}U et de ^{238}U apportés par la quantité de traceur ajoutée que nous avons soustrait du nombre total d'atomes de ces isotopes. Pour vérifier que ce calcul n'induit pas

d'erreur supplémentaire et que le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) obtenu ainsi est juste, nous avons comparé sur des échantillons les résultats obtenus en ajoutant du traceur et sans aucun traçage. Les résultats obtenus sont dans l'erreur affichée de 1%.

II.4.6 – Les isotopes du thorium

Un des problèmes principaux lorsque l'on s'attèle à la mesure du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ est de pouvoir mesurer ce rapport très faible (5.10^{-6} en moyenne) avec la plus grande précision possible. La tâche est d'autant plus ardue pour des échantillons possédant des concentrations très faibles en thorium qui ne permettent pas, en préservant une séparation chimique la plus propre possible et donc en utilisant des quantités assez faibles d'échantillon, de charger une quantité importante de l'élément sur le filament lors de l'analyse, conduisant à la mesure d'un signal faible. Une partie de nos analyses portant sur des minéraux provenant de coulées de lave pauvres en Th (de l'ordre du ppm pour la coulée et du dixième de ppm, voire moins, pour certains minéraux) il a fallu optimiser au maximum tout le protocole de mesure pour permettre des mesures les plus précises possibles sur ces objets très pauvres, dans l'optique de pouvoir discriminer entre des rapports isotopiques en thorium, même si ceux-ci sont proches.

II.4.6.1 – Sensibilité en abondance et filtre WARP

La plupart des sources possibles d'erreur lors de mesures au spectromètre de masse sont assez bien contrôlées. Un environnement (source et tube) sous ultra-vide permet de diminuer drastiquement le nombre de particules étrangères au signal dont la présence peut dévier une partie du signal et générer une erreur, ainsi que des interférences isobariques de molécules ayant pu rester dans la source lors de l'introduction des échantillons. Les avancées dans l'électronique permettent de minimiser au maximum le bruit de fond électronique des détecteurs (et en particulier, dans notre cas du Daly). Enfin la géométrie même des spectromètres de masse évite au maximum les rebonds sur les parois qui peuvent perturber le signal. La source d'erreur prépondérante pour la mesure de $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans les spectromètres de masse à thermo-ionisation moderne est la sensibilité en abondance.

La sensibilité en abondance correspond à la contribution d'un pic sur les pics voisins, suite à la collision, par exemple, avec des particules de gaz résiduelles ou, même si la géométrie des spectromètres de masse est optimisée, avec les parois. De plus la forme en cloche du pic est liée directement à l'optique du spectromètre. Cet effet est généralement

mesuré par l'apport de ^{238}U sur la masse 237. La sensibilité en abondance observée fréquemment en spectrométrie de masse à thermo-ionisation est de 10^{-6} ce qui est trop important dans le cas de la mesure du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, la contribution du ^{232}Th pouvant être de plusieurs coups par secondes pour un signal de ^{230}Th équivalent à quelques dizaines de coups par seconde. Ainsi, des systèmes de filtres (électrostatique, quadropôle pour les plus courants) ont été développés dans le but de réduire au maximum cet effet. Dans notre cas c'est un filtre de nouvelle génération de type WARP (VG), qui a été installé en amont du détecteur Daly, en lieu et place du filtre électrostatique précédemment utilisé et ce dans le but d'améliorer encore la qualité des mesures.

WARP est un acronyme (Wide Aperture Retarding Potential) qui définit un filtre à potentiel. Son fonctionnement est le suivant : une succession de « lentilles » va permettre d'exclure du signal, qui sera mesuré sur le détecteur placé en aval, tous les ions ne possédant pas le bon potentiel. Tous les ions sortent du collimateur avec le même potentiel d'accélération, tous ceux qui ne possèdent pas ce potentiel ont été ralenti avant d'arriver au filtre et représentent la queue du signal de ^{232}Th dans notre cas. Ce type de filtre a été conçu pour améliorer d'au moins dix fois la sensibilité en abondance des spectromètres de masse par rapport à la génération précédente. La sensibilité en abondance que nous mesurons est de moins de 5.10^{-8} sur le rapport $237/^{238}\text{U}$ ce qui correspond environ à $1,5.10^{-8}$ dans le cas du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ si l'on extrapole les courbes obtenues sur MC-ICP-MS (Thirlwall, 2001 ; Deschamps et al., 2003) principalement mais également sur TIMS (Thirlwall, 2001) depuis notre valeur de départ. Cela signifie que le ^{232}Th ne contribue pas, et ce quelque soit l'intensité du signal dans la gamme observée lors de nos mesures, sur le pic de ^{230}Th .

II.4.6.2 – Gain

La mesure du signal de ^{230}Th impose de mesurer la différence de réponse des différents collecteurs utilisés (le ^{232}Th étant collecté sur cage de Faraday). Cette mesure, appelé gain, traduit la sensibilité relative des deux chaînes de mesure (cages de Faraday et Daly). Celui-ci est mesuré en début de mesure en analysant en dynamique un signal de ^{232}Th assez intense pour pouvoir être détecté sur cage de Faraday et assez faible pour être dans une limite acceptable pour le Daly. Dans notre cas nous avons choisi un signal aux alentours de 800.000 coups par seconde de ^{232}Th correspondant à 20mV environ sur une cage de Faraday. Avant cette étape le signal de ^{232}Th est focalisé au mieux sur le Daly et le WARP est réglé pour que ce signal soit optimal. En effet il ne faut pas oublier que le signal de ^{230}Th va traverser le filtre WARP avant d'être collecté sur le Daly. Après la mesure du gain le signal ne sera plus focalisé car cela conduit à des valeurs s'éloignant de la valeur vraie (figures II.4.6.3.a et II.4.6.3.b et résultats des tests). Nous avons déterminé le gain (noté D/F gain pour Daly/Faraday) comme pouvant être un facteur discriminant pour nos mesures. Comme on peut le voir dans la figure II.4.6.3.b les valeurs sont statistiquement moins justes pour des valeurs de gain inférieures à 62%. De plus, pour vérifier que les conditions d'analyses sont les mêmes tout au long de la procédure de mesure, le gain est mesuré dans les mêmes conditions qu'en début d'acquisition à la fin de celle-ci, en baissant la température des filaments et en diminuant ainsi le signal. Une variation de plus de 3%, très rare, peut être problématique et devra être corrigée. Dans le cas où le saut dans les valeurs mesurées est net on corrigera les blocs consécutifs, dans le cas d'une dérive progressive c'est la valeur de la moyenne qui sera corrigée de la moyenne des gains mesurés.

II.4.6.3 – Tests et reproductibilité du standard Th S1

La manipulation du WARP n'étant pas spécialement intuitive et ce filtre ayant été fraîchement installé au début de la thèse il a fallu opérer des tests pour définir les conditions d'utilisation optimales de ce filtre et se familiariser avec son utilisation puis procéder à l'élaboration d'un protocole d'acquisition complet. Les figures II.4.6.3.a et II.4.6.3.b montrent l'ensemble des mesures effectuées sur une solution standard (Th S1), y compris les mesures de tests.

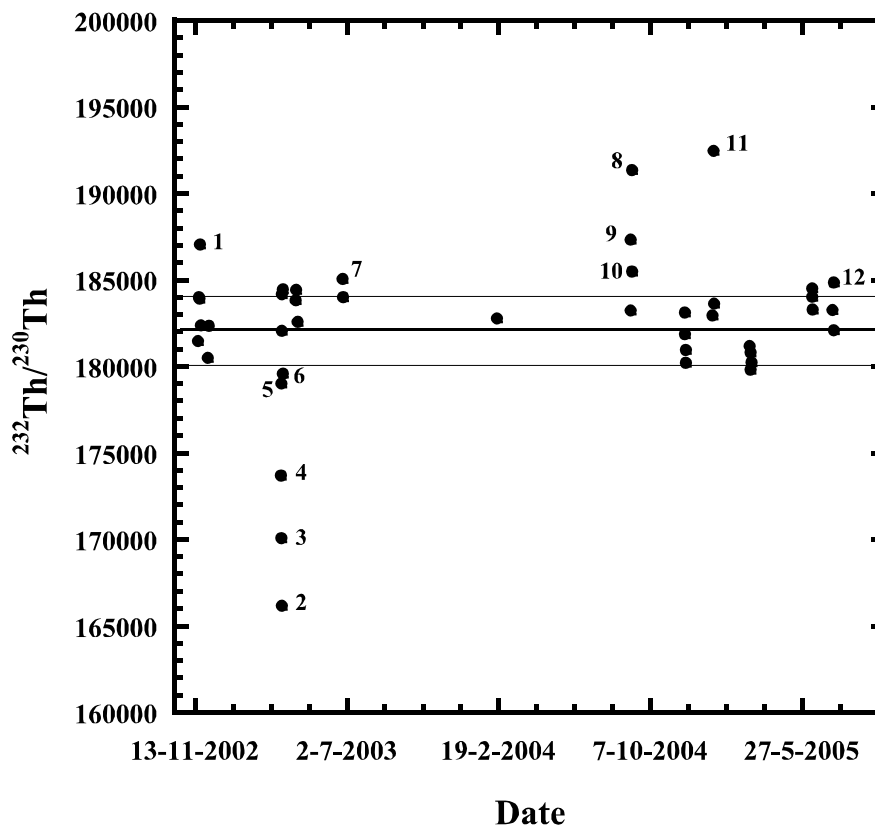


Figure II.4.6.3.a : Valeur du rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ du standard Th S1 mesurée en fonction de la date d'acquisition. Les droites horizontales définissent la valeur acceptée du standard (au centre) $\pm 1\%$. Les analyses numérotées représentent les tests effectués et sont expliquées en détail dans le texte.

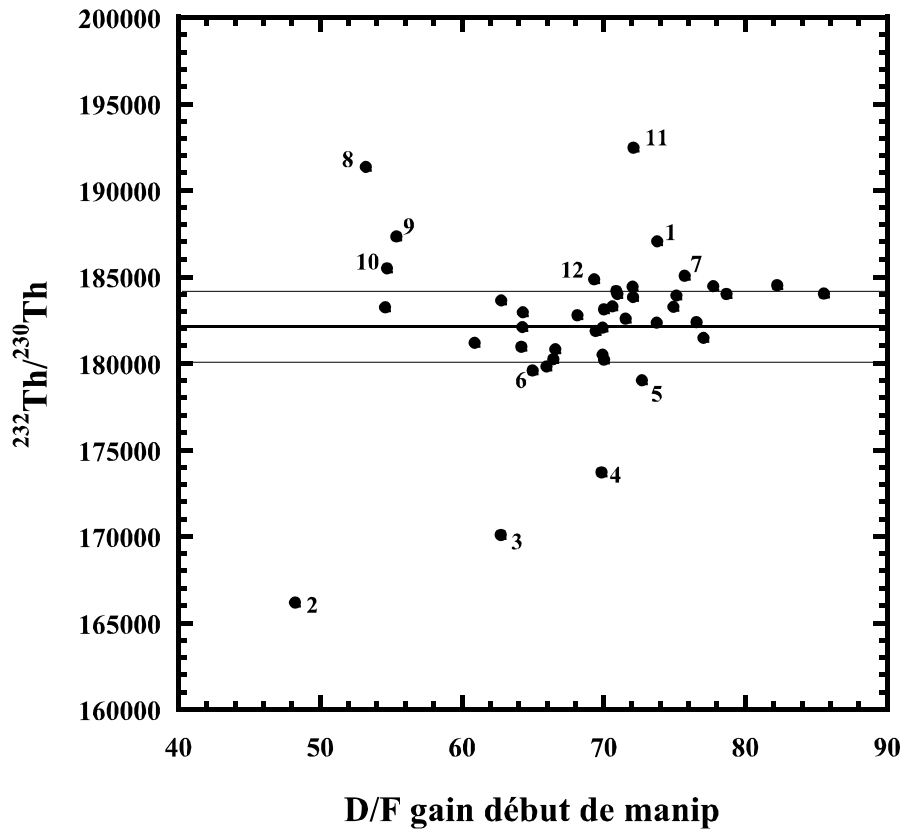


Figure II.4.6.3.b : Valeur du rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ du standard Th S1 mesurée en fonction de la valeur du gain en début d'acquisition. Les droites horizontales définissent la valeur acceptée du standard (au centre) $\pm 1\%$. Les analyses numérotées représentent les tests effectués et sont expliquées en détail dans le texte.

Certaines analyses sont numérotées, elles définissent les tests entrepris et sont expliquées en détail ci-après.

- 1- Focalisation automatique du signal entre chaque bloc malgré l'utilisation du WARP. Au cours du déroulement de la mesure, la valeur moyenne des blocs a dérivé au gré des variations du point d'émission et de la focalisation du signal correspondante. Pour les mesures suivantes nous avons choisi de, parfois, perdre un peu de signal mais de ne pas focaliser pour garder un rapport juste.
- 2- La géométrie des filaments était, pour ce test, volontairement non-optimale. Ainsi les filaments latéraux n'étaient pas parallèles au filament central et non parallèles entre eux. Le WARP étant apparemment très sensible aux propriétés physiques et optiques du montage triple filaments, la mesure du gain, ici très faible, est un test pour ce paramètre.

- 3- Dépôt volontairement très large pour vérifier l'incidence d'un changement de point d'émission au cours de la mesure. Ce test montre que le dépôt doit être circonscrit à une zone la moins large possible sous peine de mesurer un rapport faux. Un dépôt trop large induit également un gain assez faible.
- 4- Dépôt décalé du centre pour vérifier l'incidence des limites de focalisation (Zfocus bloqué à 100%). Valeur fausse et trop basse montrant l'intérêt d'un dépôt effectué en plein centre du filament latéral.
- 5- WARP non réglé spécifiquement sur cette mesure. Les paramètres de focalisation ayant peu varié la valeur mesurée n'est que légèrement fausse mais ce test permet de se rendre compte de l'importance du réglage de ce filtre avant chaque mesure.
- 6- Valeur basse mais pas de critère volontairement varié, ni de problème décelé lors de la mesure.
- 7- Le signal est ici focalisé sur une cage et non sur le Daly comme pour les autres mesures.
- 8- Valeur du gain très faible. Cf. 10
- 9- Valeur du gain très faible. Cf. 10
- 10- Valeur du gain très faible. Après analyse il est apparu que le changement de tiroir de contrôle du chauffage des filaments avait induit une variation de réponse de la Haute Tension. Celle-ci devant être réglée à une tension plus haute pour les mêmes paramètres pour que les masses soient bien centrées sur la ligne axiale. Cette variation de la haute tension a eu des incidences directes sur le WARP et le Daly et le comptage de la masse faible qui en résulte (^{230}Th sur le Daly) est faux.
- 11- Le gain a ici été augmenté artificiellement en faisant varier la focalisation de la plaque Z manuellement. L'intensité du signal est diminuée de moitié mais le gain passe de 62% à 72%. La valeur du gain ne peut donc pas être le seul critère pour valider une mesure. La focalisation la meilleure est un critère plus important que la valeur du gain. Un gain élevé n'est pas une condition sine qua non de mesure juste mais nécessaire.
- 12- Variation du gain au cours de la mesure (passage de 70% à moins de 65%) certainement du à une variation de la géométrie du filament central qui était tordu lors de sa sortie de la source.

Pour vérifier que la discrimination de masse était absente, ou du moins constante, lors de nos mesures, nous avons vérifié ce phénomène par le même biais que pour les autres éléments étudiés, comme le montre la figure II.4.6.3.c. Les résultats de ce test et des analyses justes du standard Th S1 montrent que l'on peut considérer que la discrimination de masse n'intervient pas dans nos mesures, grâce entre autres, à l'emploi de filaments triples (Habfast, 1997).

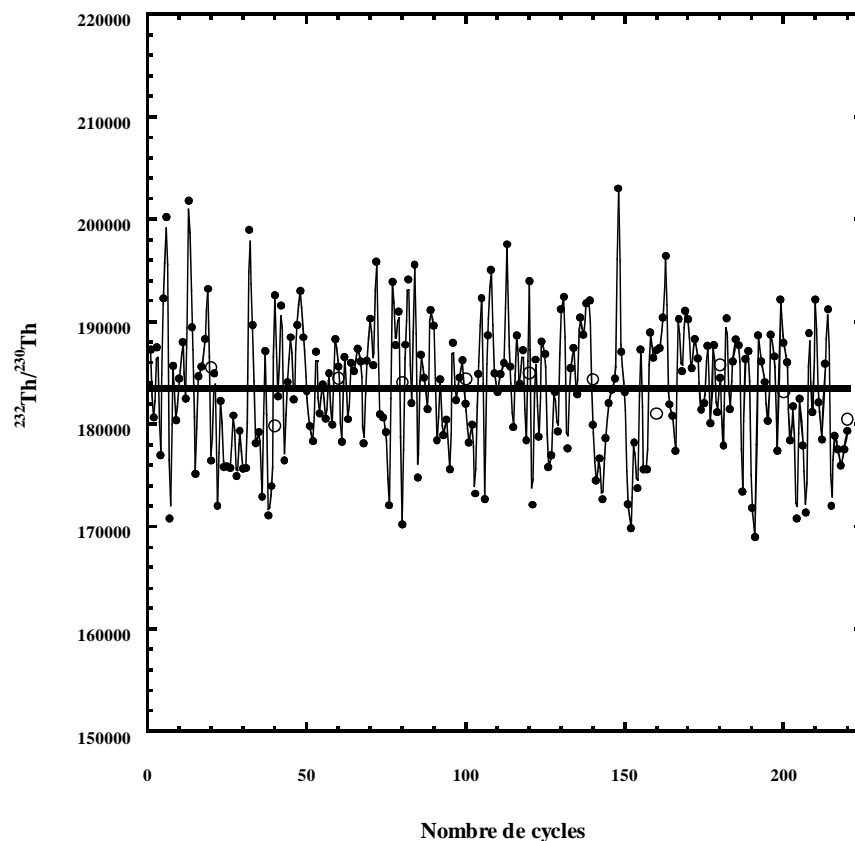


Figure II.4.6.3.c : Evolution des valeurs mesurées du rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ en fonction du nombre de cycles dans le standard Th S1. Les cercles vides représentent la moyenne de chaque bloc et le trait horizontal épais la moyenne globale. Les moyennes s'entendent avant réjection des valeurs les plus distantes de la moyenne (jusqu'à 10% des valeurs peuvent être retirées pour le calcul final).

Tout au long de la thèse nous avons pu suivre l'évolution des mesures en reproduisant, au moins deux fois à chaque session d'analyses, des mesures du rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ sur standard Th S1. La moyenne sur 30 mesures (hors tests) est de 182.597, à comparer à la valeur vraie de 182.015, déterminée par plusieurs comptages α au Laboratoire Magmas et Volcans par M. Condomines. L'ensemble du suivi constitue la figure II.4.6.3.d.

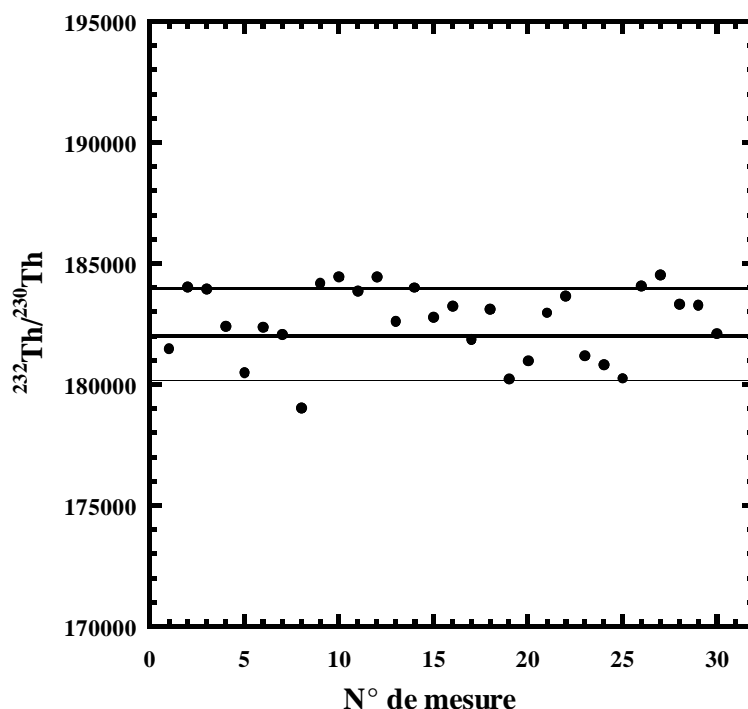


Figure II.4.6.3.d: Evolution des valeurs mesurées du rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, en fonction du numéro de mesure, du standard Th S1. La moyenne globale est figurée par le trait horizontal épais, les deux autres lignes horizontales figurant la moyenne $\pm 1\%$.

II.4.6.4 – Conditions d’acquisition du rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$

L’échantillon (500 ng de Th pour une mesure confortable et jusqu’à 80 ng seulement pour les échantillons les plus faibles (soit environ 400 fg de ^{230}Th)) est repris dans 1 μl de HCl 3N puis déposé sur un des deux filaments latéraux, soumis à un courant d’un ampère, d’un montage triple filaments de Re pur (auparavant dégazés à 4 A pour les filaments latéraux et 5,2 A pour le filament central), sur lequel avait été évaporée une micro-goutte d’acide borique. Ensuite ce filament est chauffé doucement jusqu’à 1,8 A.

Une fois dans la source du spectromètre de masse VG 54-WARP et après avoir atteint un vide convenable ($<10^{-8}$ mbar), l’échantillon est chauffé doucement jusqu’à une température de 2000°C environ (mesurée au pyromètre) pour le filament central (4,5 A) et une intensité de 1,8 A pour les filaments latéraux. La source n’est pas ouverte pour la mesure tant que le vide dans celle-ci n’est pas meilleur que $8 \cdot 10^{-9}$ mbar (le vide dans le tube étant toujours meilleur que $5 \cdot 10^{-9}$ mbar). Pour que l’ionisation du Th soit optimale (en ion métal

Th⁺) on focalise (et on chauffe si nécessaire) le filament central jusqu'à obtenir un demi-volt de signal de Re. Ensuite ce sont les filaments évaporateurs (latéraux) qui seront chauffés pour obtenir un signal suffisamment élevé pour permettre la mesure du gain (après focalisation du signal et réglage du WARP).

Ensuite l'acquisition en statique du rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ est permise par la collection sur la voie axiale (Daly) du ^{230}Th alors que le ^{232}Th est envoyé sur une cage de Faraday. Pour cela on cherche à obtenir une centaine de coups par seconde de ^{230}Th environ pendant 10 blocs de 20 cycles. Le bruit de fond est mesuré sur la masse 229.5 pour le Daly et 231.5 sur la cage de Faraday pendant 10 secondes en début de chaque bloc. Le gain est une nouvelle fois mesuré au terme de l'acquisition pour valider complètement la mesure.

Chaque session d'analyse commence par la mesure d'un standard et se termine de la même manière. En règle générale un standard est passé tous les 3 ou 4 échantillons pour palier à une éventuelle dérive instrumentale.

La mesure du rapport isotopique $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ à l'aide du filtre WARP est assez contraignante (temps d'optimisation assez long, de nombreux paramètres à contrôler parfaitement sous peine de perte de justesse des analyses etc.) mais permet, lorsqu'il est maîtrisé, des analyses particulièrement précises, du fait de l'amélioration de la sensibilité en abondance. L'utilisation de ce filtre permet de mesurer des signaux très faibles et donc de s'attacher à analyser des échantillons dont les teneurs en Th sont très faibles, avec une précision très bonne, permettant, par exemple, des datations par isochrone interne très précises.

II.5 – Erreurs affichées

Dans le tableau II.5.a nous rappelons les valeurs des erreurs avec lesquelles nos analyses doivent être affichées. Ces erreurs proviennent de calculs sur des dupliqués, voire des tripliqués dans certains cas, autant sur des standards (A-THO) que sur des échantillons réels (se référer aux annexes). Elles s'entendent donc externes et prennent en compte tout le processus menant de l'échantillon au résultat (broyage, attaque, chimie et mesure).

	Ba	U	Th	(^{226}Ra)	($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$)	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)	($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$)	($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$)
erreur 2 σ	1%	0,50%	0,50%	1%	1%	1%	1,20%	2%

Tableau II.5.a : Erreurs utilisées lors de cette thèse sauf mention contraire.

Chapitre III – Partie A

Datation des coulées de lave récentes

Les glaciations en Islande

Les périodes de glaciation et de déglaciation ont des conséquences importantes sur la pétrogenèse des roches ignées puisque la présence d'un glacier pourrait inhiber leur production et sa disparition l'accélérer au contraire (voir III.A.1.3). L'Islande, de par sa position boréale, a vu son évolution rythmée par les périodes de glaciation et de déglaciation (Hardarsson et Fitton, 1991). Les déséquilibres radioactifs des séries de l'uranium peuvent nous permettre, de par leur faculté à tracer le temps ainsi que les sources et les processus, de contraindre l'étendue des glaciers en Islande au cours des 300.000 dernières années. Ce chapitre présente une étude de déséquilibre U-Th sur plusieurs coulées de lave de la péninsule de Reykjanes et de l'île d'Heimaey. Au travers de la tentative de mise en place d'une méthode de datation originale (sur des veines de ségrégations) et de l'utilisation du rapport isotopique du thorium sur des laves provenant d'une source homogène et unique au cours du temps, quelques contraintes seront apportées sur la géologie islandaise au regard des glaciations. En annexe de cette thèse se trouve une frise chronologique retraçant les différentes périodes glaciaires/inter-glaciaires/de réchauffement citées.

III.A.1 – Islande

III.A.1.1 – Contexte géodynamique

L'Islande, située au sud du cercle polaire Arctique (entre les latitudes 63° et 67°N et les longitudes 13° à 25°O), est délimitée au Nord par la ride de Kolbeinsey et au sud par la ride de Reykjanes qui débute au niveau de la zone de fracture de Charlie-Gibbs. C'est cette position sur la ride médio-atlantique qui contrôle l'histoire de la structure de l'Islande sur 400 km, en concurrence avec le panache mantellique présent sous l'Islande (Schilling, 1973), qui créent, à eux deux, une intense activité volcanique. Avec les Afars, cette île représente la seule (et la plus importante avec ses 103.000 km² cf. Saemundsson, 1986) manifestation sur Terre d'émergence de terre possédant les caractéristiques à la fois de ride médio-océanique et de panache mantellique.

La première occurrence en surface du panache mantellique d'Islande remonterait à 130 Ma en Terre de Baffin (Lauver et Muller, 1994). La source de ce panache mantellique est assez débattue, les hypothèses se divisant entre une racine profonde aux environs de la discontinuité D'' (Bijwaard et Sparkman, 1999 ; résultats de tomographie sismique) et une racine plus « superficielle » sur la discontinuité D' (Fitton et al., 1997 ; étude géochimique). Cependant des modèles géochimiques tendent à réconcilier ces deux modèles en impliquant

une racine profonde et une participation de matériel provenant de la discontinuité D' (Kempton et al., 2000). Actuellement, il semble que l'apex du panache mantellique se situe sous le glacier Vatnajökull (Shen et al., 1998 par exemple). L'étude géochimique des laves d'Islande et des fonds sous-marins alentours a montré que l'influence du panache dans la signature des laves était ressenti dans un rayon de 600 km (Taylor et al., 1997). Cependant le panache serait assez peu étendu, selon les résultats obtenus avec l'étude des isotopes de l'hélium, avec un diamètre du conduit ne dépassant pas 100 km (Breddam et al., 2000).

La ride médio-atlantique, quant à elle, est considérée comme une ride lente qui sépare la plaque américaine de la plaque eurasiennne à la vitesse de $1,9 \text{ cm. an}^{-1}$ en moyenne sur les quelques derniers millions d'années (Demets et al., 1990 et 1994). Sa profondeur moyenne est de 4 km mais l'influence progressive du panache mantellique amène cette ride à remonter au point d'émerger au niveau de la péninsule de Reykjanes. La ride, au niveau de l'Islande, est très décalée vers l'est (Jones, 2003), ce qui est la traduction d'un grand nombre de fractures et de zones transformantes sur la ride au niveau de l'Islande (Searle et al., 1998). Quatre zones volcaniques sont définies en Islande : la Zone Volcanique de Snæfellsness (ZVS), la Zone Volcanique Nord (ZVN), la Zone Volcanique Est (ZVE) et la Zone volcanique Ouest (ZVO) (cf. carte de la figure III.A.1.1.a) . Le système volcanique d'Islande peut être résumé en 24 systèmes volcaniques dans les zones de rift, qui regroupent les fissures éruptives et tectoniques, souvent associées avec un volcan central (tels que Katla, Hekla, Krafla ou Askja). Un volcan central mature est défini comme étant un centre d'éruptions basaltiques, intermédiaires et acides, fréquentes, associé à une chambre magmatique située à faible profondeur et dont la structure présente souvent une caldeira d'effondrement (Gudmunsson, 1995). Les volcans centraux sont les plus grosses structures volcaniques en Islande.

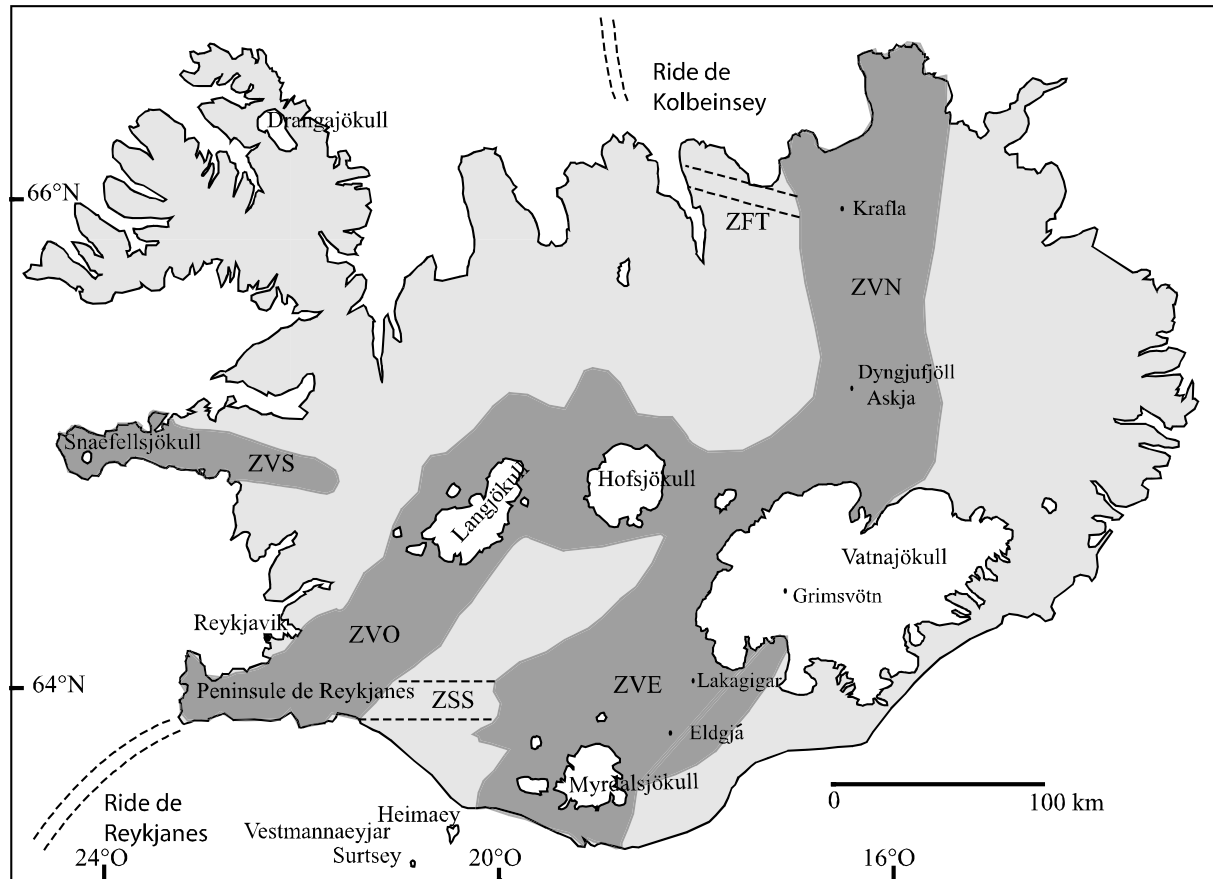


Figure III.A.1.1.a : Carte géologique simplifiée de l'Islande (d'après Saemundsson, 1979 et Sigmarsson et al., 1992). En blanc les glaciers, en gris les zones volcaniques. ZVE pour Zone Volcanique Est, ZVO pour Zone Volcanique Ouest, ZVN pour Zone Volcanique Nord, ZVS pour Zone Volcanique de Snæfellsness, ZFT pour Zone de fractures de Tjörnes, ZSS pour Zone Sismique Sud.

III.A.1.2 – Manifestations du volcanisme

De par ce contexte géodynamique particulier, l'Islande est la région du globe où l'activité volcanique historique est la plus dense. Les manifestations du volcanisme sont variées mais les plus caractéristiques de l'Islande sont :

- les éruptions fissurales qui représentent la majorité des éruptions en Islande. Ces éruptions se manifestent en surface par de grandes fontaines de laves étendues sur plusieurs centaines de mètres et provoquant la formation de cônes alignés ou de rides de hyaloclastites. Elles sont la représentation en surface de l'injection de magma au niveau des fractures dans la croûte dans l'axe du rift. Les deux exemples les plus notables sont les éruptions d'Eldgjá (934) et de Lakagigar

(1783-1784). Cette dernière a été particulièrement importante et meurtrière sur l'île, et sur une surface bien plus étendue, puisqu'elle est souvent citée comme étant responsable de la grande famine de la fin du 18^{ème} siècle (hivers très froids provoqués par une baisse de l'ensoleillement due à la quantité de cendres ou aérosols dans l'atmosphère) et de la révolution française consécutive. C'est aussi la coulée la plus importante de la période historique avec ses 15 km³ (Thordarson et Self, 1993). Les crises de rifting suivent la surpression dans la chambre magmatique, induite par le remplissage progressif et rapide de la chambre par du magma. Les crises de rifting sont souvent accompagnées par des éruptions fissurales. Plusieurs crises majeures ont été observées durant la période historique telles que Krafla (1724-1729 et 1975-1984) ou Askja (1874-1876).

- les éruptions sous glaciaires qui débutent par un affaissement du glacier consécutivement à la fonte des glaces en profondeur. Lors de l'émergence d'un lac à la surface du glacier, les éruptions prennent de l'ampleur et se transforment en éruptions phréato-magmatiques jusqu'à l'apparition en surface du volcan, sous forme de montagne tabulaire. Ensuite l'éruption se transforme en coulées de lave. Dans le cas présent ce sont surtout les grandes quantités d'eau et de boue, formées lors de la fonte du glacier, relâchées sous pression, les « jökullhaup », qui sont destructrices, comme lors de l'éruption de Gjálp au nord de Grímsvötn en 1996.
- les éruptions sous-marines sont très fréquentes en contexte de ride mais quasiment jamais observables en surface. Cependant la position assez haute de la ride à l'approche de l'Islande permet d'établir ces observations comme par exemple lors de l'éruption de Stampahraun au 13^{ème} siècle à l'extrême ouest de la péninsule de Reykjanes ou de la naissance de l'île de Surtsey au sud de l'archipel des îles de Vestmann en 1963-1967 témoin de l'activité sous-marine et de la propagation de la zone sud du volcanisme.

III.A.1.3 – Effets des périodes de glaciation/déglaciation

Dans la période historique (depuis 900 ans après JC) une trentaine de volcans ont été actifs et plus de 180 éruptions ont eu lieu (jusqu'en 1994 cf. Simkin et Siebert, 1994). Cependant cette activité historique est faible au regard de l'activité post-glaciaire totale (Sigvaldason et al., 1992). En effet, l'activité volcanique de l'Islande est rythmée par les périodes de glaciation et de déglaciation, qui sont nombreuses sur l'île, une vingtaine de périodes ayant été recensées dans les trois derniers millions d'années (Simonarson, 1979). Ainsi, par exemple, la fin de la dernière glaciation (glaciation Würm), qui débuta il y a environ 110.000 ans pour se terminer il y a entre 12.000 et 10.000 ans avec un maximum d'intensité à 21.000 ans (Dansgaard et al., 1993 ; Eiriksson et al., 1997), a vu une période d'activité volcanique intense consécutive à la déglaciation. L'activité a même été la plus importante au sortir de la glaciation. Par exemple le complexe de Dyngjufjöll (Sigvaldason et al., 1992) avait un taux de production de lave plus de 20 fois supérieur juste après la déglaciation par rapport à la période écoulée depuis 2.900 ans. En effet le taux de production moyen de lave entre 10.000 et 4.500 ans était de $5,98 \text{ km}^3/1000 \text{ ans}$ (avec des pics de production de près de $10 \text{ km}^3/1000 \text{ ans}$ entre 8.000 et 4.500 ans) contre à peine $0,32 \text{ km}^3/1000$ ces dernières 2.900 dernières années.

De même la production historique de la péninsule de Reykjanes ($2,3 \text{ km}^3$) est très faible au regard des $40 \text{ à } 42 \text{ km}^3$ ayant été émis depuis la fin de cette même glaciation (Jakobsson et al., 1978 ; Jonsson, 1983). Ce corollaire entre la fin d'une période de glaciation et le commencement d'une période d'activité plus intense peut être expliqué en termes d'isostasie.

On peut schématiser cet effet en imaginant une calotte de glace épaisse qui pèse sur l'Islande et empêche en partie la fusion partielle du manteau sous la ride. Le fait de retirer cette calotte va amener la colonne de fusion partielle plus près de la surface et permettre la production de magma. Par un calcul simple Jull et McKenzie (1996) montrent que ce phénomène peut avoir des conséquences suffisantes pour expliquer les observations sur l'augmentation du taux de production de magma juste à la fin de la période de glaciation. Ainsi, en prenant une calotte glaciaire d'une épaisseur de 2 km sur la péninsule de Reykjanes ($40 \times 20 \text{ km}$) qui se retire, la colonne de fusion remonterait de 600 m. En prenant comme approximation de la fraction de liquide produite par une décompression adiabatique une

valeur de $0,3 \text{ \%} \cdot \text{km}^{-1}$, la disparition de cette calotte va augmenter la production de liquide de $0,2 \text{ \%}$, ce qui conduit à la formation d'une couche de magma de 200 m dans une zone de fusion de 100 km d'épaisseur. Avec la surface de la péninsule de Reykjanes cela conduit à la production d'un volume total de magma de 160 km^3 . Bien sur ce calcul n'est pas représentatif mais il donne un bon ordre de grandeur de l'effet que peut avoir la déglaciation sur la production de magma et donc l'activité volcanique de l'Islande. Bien entendu le taux moyen, à long terme, de production de magma de la ride ne change pas, seulement la déglaciation a tendance à accélérer le taux de production de magma très ralenti par le poids de la glace qui diminue l'étendue de la zone de fusion partielle. Les implications de ce phénomène dans la géochimie des traces (éléments incompatibles moins concentrés dans les laves post-glaciaires que dans les laves glaciaires cf. Slater et al., 1998) et des isotopes (avec des signatures plus primitives dans les laves post-glaciaires (même si l'âge des coulées n'est pas contraint cf. Gee et al., 1998 où les variations en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vont de $0,70289 \pm 2$ à $0,70318 \pm 2$)) sont cohérentes avec ce modèle d'augmentation de la fusion partielle du manteau lors de la déglaciation.

III.A.1.4 - Pétrologie

La très grande majorité des laves émises durant l'holocène en Islande sont basaltiques (environ 90 %) et le reste sont des occurrences de termes acides (les termes intermédiaires sont quasiment absents). Les termes acides, apparaissant aux alentours des principaux centres éruptifs, ne proviennent pas de la différenciation magmatique mais plutôt de la fusion partielle de la croûte basaltique hydratée (Condomines et al., 1981 ; Sigmarsson et al., 1991 ; Hémond et al., 1993). Les zones de rift produisent uniquement des roches tholéïtiques et les zones hors rift des roches faiblement alcalines.

III.A.1.5 – Péninsule de Reykjanes

La péninsule de Reykjanes est la continuation directe, sur l'île, de la ride de Reykjanes. Celle-ci est donc formée de la même manière et découpée par des fissures, parallèles entre elles, et des grabbens, et est ainsi sujette à de nombreuses éruptions. Jakobsson et collaborateurs (1978) ont répertorié les essaims volcaniques (fissures et boucliers) en cinq grands groupes arrangés en échelons qui sont représentés sur la carte de la figure III.A.1.5.a. Cette péninsule représente la majeure partie de la ZVO.

La péninsule est formée, à la base, de roches Pleistocènes, en particulier des hyaloclastites et des montagne tabulaires, témoins d'éruptions sous-glaciaires (avec, par exemple, l'événement de Laschamp enregistré dans les hyaloclastites de Skálamælifell) ou sous marines, ainsi que de coulées de lave inter-glaciaires qui portent pour la plupart des stries qui témoignent du passage du glacier sur leur surface. Cependant, elle est presque entièrement recouverte de laves holocènes. Toutes les roches de la péninsule sont basaltiques, aucune occurrence de roche acide ni intermédiaire n'a été décelée (Jakobsson et al., 1978). Cette zone de rift, comme les autres zones de rift en Islande, produit des laves tholéiitiques. Les proportions des différentes laves sont les suivantes, selon Jakobsson et al. (1978) : 2 % de picrites, 74% de tholéiites à olivine et 24% de tholéiites à quartz.

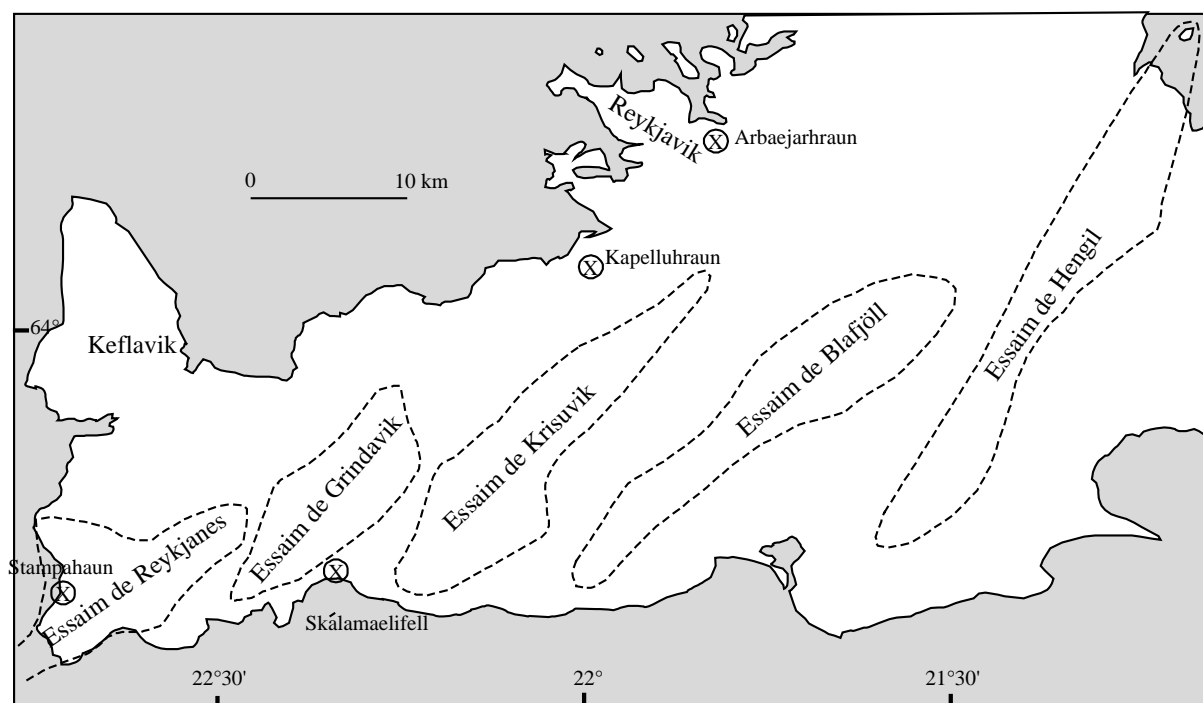


Figure III.A.1.5.a : Carte de la péninsule de Reykjanes (d'après Jakobsson et al., 1978). En pointillés sont délimités les essaims volcaniques. Les croix entourées localisent nos échantillons.

Du point de vue des déséquilibres, les laves historiques et actuelles de la péninsule de Reykjanes sont très homogènes en ce qui concerne la source, le rapport isotopique du Th, ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$), étant en moyenne mesuré aux alentours de 1,16 alors que le rapport Th/U, lui, est en moyenne de 3,15 (Condomines et al., 1981 ; Hemond et al., 1988 ; Peate et al., 2001 ; Kokfelt et al., 2003 ; ainsi que cette thèse, voir le tableau III.A.3.1.2.a)

Le but de notre étude sur cette péninsule, tout comme pour l'île d'Heimaey, a été de mieux contraindre l'étendue des glaciations en datant, à l'aide des veines de ségrégation (cf. III.A.2 pour la méthode et III.A.3 pour les résultats sur la coulée Árbæjarhaun) ou d'autres méthodes de datation (voir la datation de la coulée de lave de Skálamælifell dans la partie III.A.3.1.2). En contraignant les âges en parallèle avec les modes de formation des différentes laves il est possible d'imaginer si telle ou telle partie de la péninsule était recouverte ou non par un glacier au moment de la formation de la coulée de lave.

III.A.1.6 – Îles de Vestmann

L'archipel des îles de Vestmann forme la partie la plus au sud de la Zone Volcanique Est (voir III.A.1.1.a) à 18 km à peine des côtes islandaises (Jakobsson et al., 1973). Ces dix-huit îles et îlots constituent la partie émergée du système volcanique de Vestmann. Les deux îles les plus vastes de l'archipel sont l'île d'Heimaey (13,4 km²) et l'île de Surtsey (2,5 km²), émergée en 1963. Les laves faiblement alcalines produites par le volcanisme des îles de Vestmann, sont expliquées par la fusion partielle de lherzolite à une profondeur de 50 km avant de commencer à évoluer dans une chambre magmatique en base de lithosphère (35 km pour Surtsey et 20 km pour Eldfell (l'éruption de 1973 à l'est de l'île d'Heimaey)) et de finir leur différenciation dans la croûte dans des petites chambres isolées les unes des autres (Furman et al., 1991). La ZVE évolue du nord au sud, d'un volcanisme tholéïitique au Nord à un volcanisme alcalin au sud (Jakobsson, 1972).

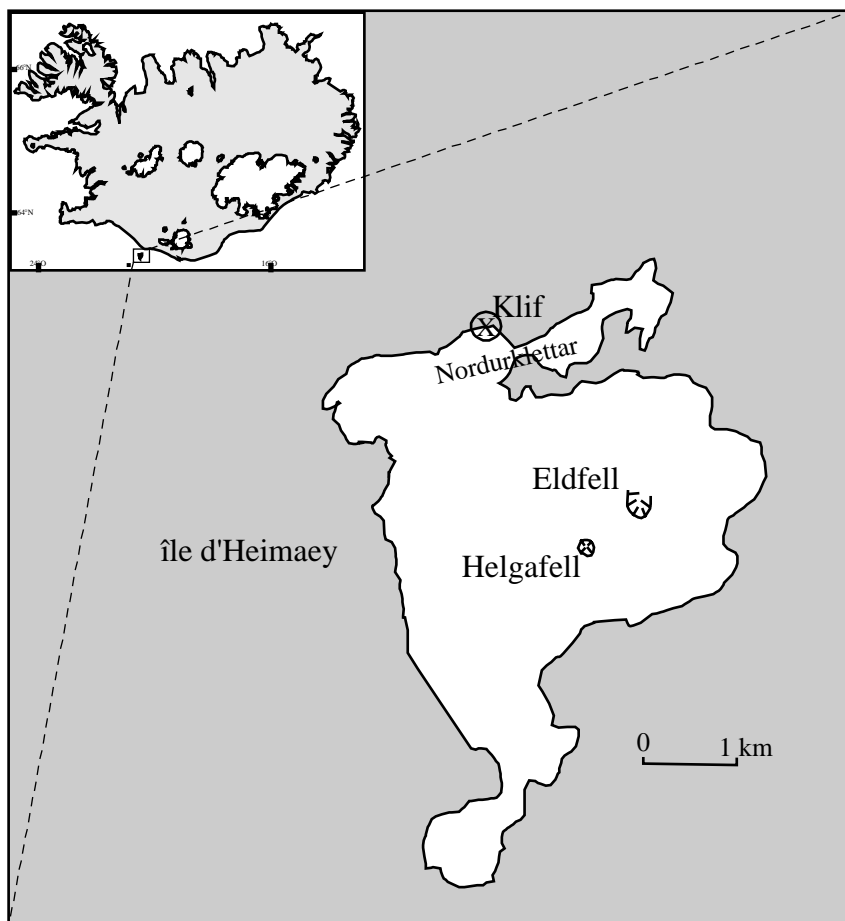


Figure III.A.1.6.a : Carte de l'île d'Heimaey simplifiée d'après Jakobsson (1972) et Mattson et Hoskuldsson (2003). Notre échantillon, une veine de ségrégation et son encaissant, provient de Klif, au Nord de l'île, et est indiqué par la croix entourée.

Les roches exposées les plus anciennes, sur l'île d'Heimaey, datent de la dernière période glaciaire (Jakobsson, 1979), et forment les falaises de Nordurklettur au nord de l'île (Klif, Dalfjall et Hain). Le début de l'activité de cet archipel ne semble pas plus ancien que 200.000 ans. Les éruptions présentent des alternances de tuffs et de coulées de lave, surtout au nord. Ces alternances témoignent de la succession de périodes immergées (éruptions sous-marines dues à l'enfoncement de l'île sous le niveau de la mer à cause du poids de la calotte glaciaire) et émergées (Mattsson et Höskuldsson, 2003). Tout l'est de l'île est recouvert par les produits de l'éruption de Eldfell en 1973 qui a permis l'agrandissement de l'île d'Heimaey de 2,2 km². La carte de la figure III.A.1.6.a est centrée sur l'île d'Heimaey car c'est sur cette île que la veine de ségrégation de Klif a été collectée, au Nord de l'île. Cette île est en train d'évoluer vers un volcan central (Jakobsson, 1979 ; Mattsson et Höskuldsson, 2003) comme en témoignent la présence des hawaiiites et mugéarites ainsi que la taille de l'île.

III.A.2 – Les veines de ségrégation

Les veines de ségrégation, de par leur mode de formation particulier au sein de la coulée de lave, et donc lors d'un processus à basse pression (une atmosphère) vont nous permettre de nous affranchir des possibles artefacts provenant de minéraux hérités et donc plus anciens que l'éruption, lors de la datation d'une coulée de lave.

III.A.2.1 – Description des veines de ségrégation

Sur le terrain les veines se repèrent facilement dans les coulées. Elles se trouvent le plus souvent vers le toit de la coulée sous forme de veines horizontales de plusieurs centimètres ou décimètres de long sur une épaisseur de quelques centimètres. Parfois des cylindres verticaux, identiques aux veines, semblent alimenter les veines horizontales qui sont souvent terminées, dans leur partie supérieure, par une poche creuse (figure III.A.2.1.a).

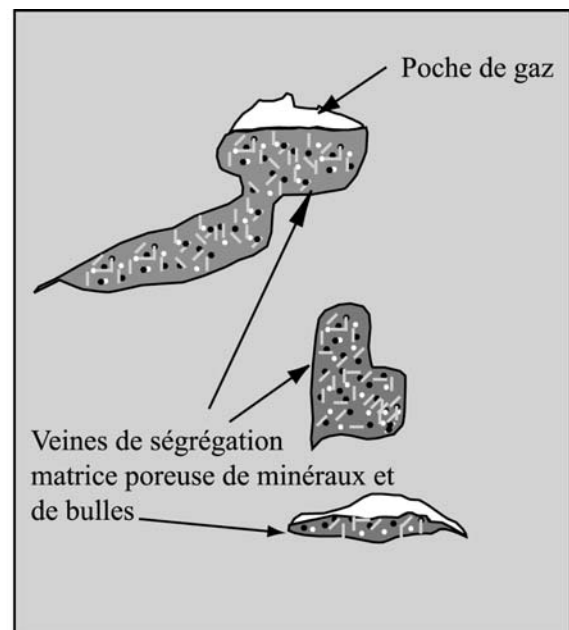


Figure III.A.2.1.a : Veine de ségrégation de Arbæjarhraun et schéma explicatif. On remarque la différence importante de porosité et de cristallinité entre la veine et la lave hôte.

Les veines sont constituées de minéraux beaucoup plus gros que le reste de la lave. Ces minéraux peuvent atteindre plusieurs millimètres alors que ceux de la coulée atteignent rarement le millimètre (figure III.2.1.b). Parfois des minéraux plus importants en taille peuvent être présents dans la lave hôte, ces phénocristaux sont souvent hérités d'épisodes de cristallisation fractionnée antérieurs. La porosité des veines est très importante et cela

témoigne, tout comme les poches creuses, d'une grande quantité de gaz présente lors de leur formation.

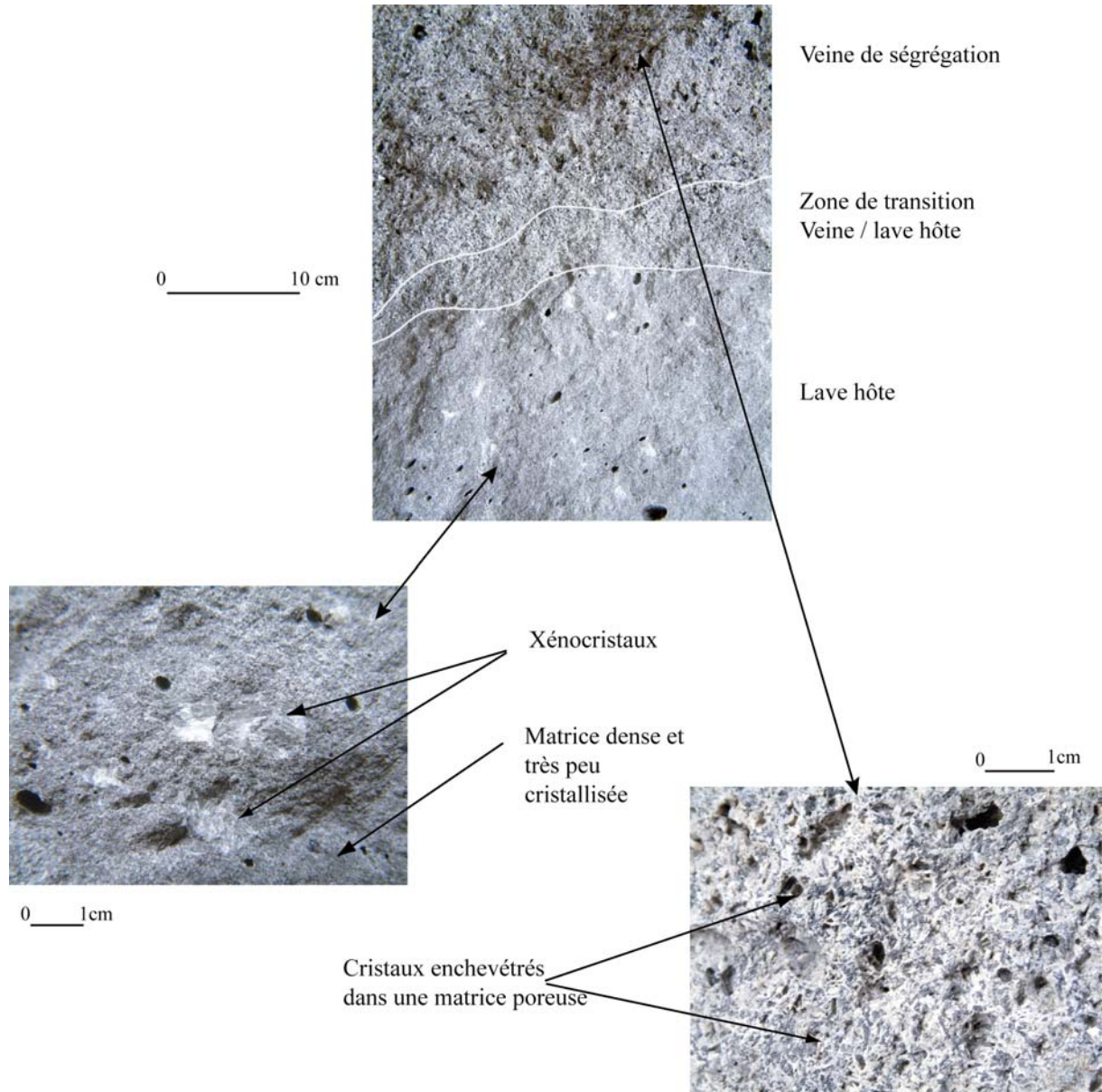


Figure III.A.2.1.a : Veine de ségrégation de Klif.

III.A.2.2 – Formation des veines de ségrégation

Les mécanismes de ségrégation sont discutés par (Sigmarsson, 1999 ; Thordarson et Self, 1998 et Martin et Sigmarsson, 2005). Lors de la mise en place d'une coulée de lave, le refroidissement et la cristallisation progressent sur deux fronts de solidification. L'un des deux fronts se situe au sommet de la coulée et l'autre à sa base. Le cœur de la coulée, d'autant plus s'il s'agit d'une coulée épaisse, va rester chaud et liquide plus longtemps. Ainsi on peut imaginer des « tranches » dans la coulée, chacune évoluant différemment de sa voisine, en fonction de la température et de l'évolution du front de solidification. Ainsi une coulée se comporte lors du refroidissement, à petite échelle, comme un lac de lave se solidifiant, tel que le lac Iki à Hawaï qui a été très étudié (cf. Helz, 1980 ; Helz et al. 1989 ; Jellinek et Kerr, 2001) et permet de mieux comprendre l'évolution d'une coulée. Les couches les plus proches des fronts de solidification cristallisent plus rapidement que les couches proches du cœur qui peuvent subir, dans le cas de coulées très épaisses, de la convection thermique et chimique (Sakimoto et Zuber, 1998). Ces différents degrés de cristallisation à l'intérieur de la coulée vont conduire à une différenciation chimique au sein même de la coulée, surtout si celle-ci n'est pas assez épaisse pour subir de la convection. C'est ce mécanisme qui va être à l'origine des liquides qui deviendront des veines de ségrégation. Il existe deux hypothèses complémentaires, dans le sens où l'observation de terrain permet de supposer que les deux coexistent, quant à la création des veines de ségrégation.

La première, décrite par Marsh (2002) propose que ce sont des instabilités du front de solidification, qui sont à l'origine des veines de ségrégation. Au fur et à mesure du refroidissement du front supérieur de la coulée, la cristallisation a lieu et le poids des minéraux créés, et qui s'accumulent, augmente. En atteignant une certaine limite, la contrainte verticale appliquée à la coulée par le poids de ces minéraux va initier des fractures horizontales dans la partie déjà solidifiée de la coulée (comportement cassant de la croûte en comparaison du comportement ductile du reste de la coulée en cours de refroidissement). Les liquides résultant de la cristallisation fractionnée vont remplir ces structures et cristalliser à l'intérieur, créant ainsi des veines de ségrégation horizontales.

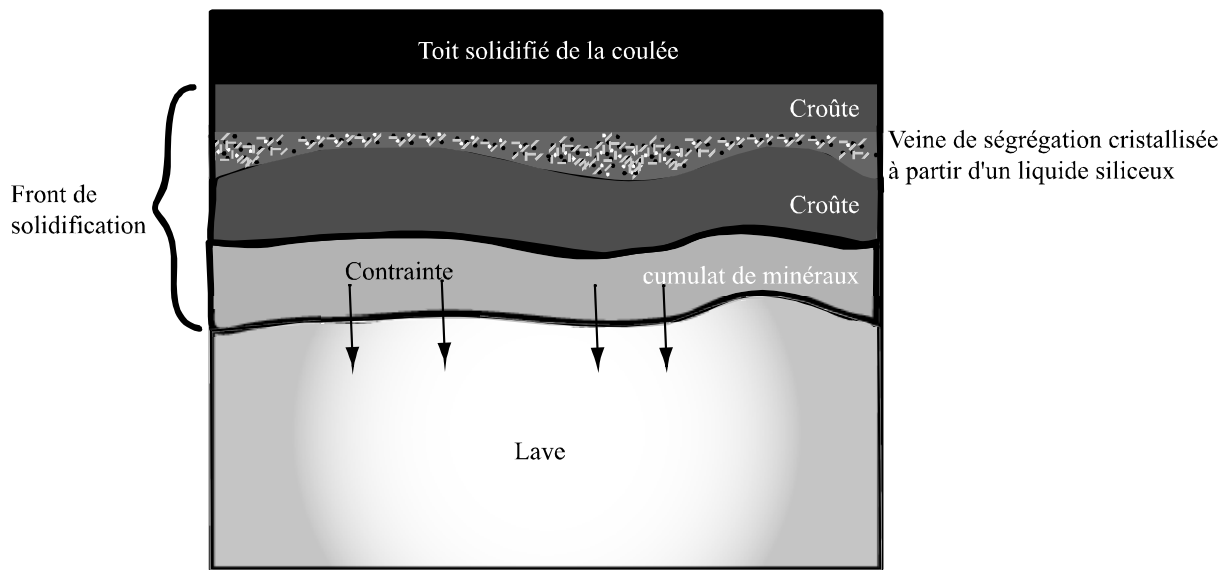


Figure III.A.2.2.a : Modèle de Marsh (2002) simplifié.

La seconde hypothèse propose que le magma encore disponible après la cristallisation et la ségrégation des minéraux en base de coulée, se « rassemble » par un phénomène de filtration sous pression de gaz (« Gas filter pressing ») rendu possible par le fait que ce mécanisme se déroule à une atmosphère (Anderson et al., 1984). Ce mécanisme correspond en fait à l'exsolution des volatils à l'intérieur du magma sous forme de bulles de gaz. Les liquides résiduels de la cristallisation fractionnée migrent au travers d'un réseau poreux formé de minéraux, poussés par le gradient de pression généré par la présence des bulles de gaz consécutives à la saturation de volatils à l'intérieur de ces liquides. La densité du « mélange », formé par le liquide et les bulles, est plus faible que celle de la lave environnante et il peut donc monter vers le toit de la coulée, sous forme de cylindres verticaux (cf figure II.A.2.2.b). La saturation en volatils est atteinte grâce au processus de cristallisation fractionnée. Les volatils (et en particulier l'eau qui est le plus important en terme de quantité), incompatibles dans les minéraux anhydres ayant cristallisé en premier (olivine, pyroxène, plagioclases et oxydes), sont concentrés d'un facteur deux dans le liquide, lorsque le taux de cristallisation atteint environ 50 % (Anderson et al., 1984). Il a été proposé que l'eau présente dans le magma de départ ne pouvait être suffisante pour induire une remontée par pression des volatils dissous dans ce dernier à cause de la perte en volatils entre la source et la surface. Ainsi de l'eau supplémentaire, météorique, doit entrer dans le système pour permettre

d'atteindre la saturation des volatils dans la lave (Goff, 1996). Cependant la remontée rapide d'un magma riche en eau peut empêcher le dégazage de celui-ci lors de son ascension (Proussevitch et Sahagian, 1998) et ainsi la saturation peut être atteinte en surface avec la concentration de l'eau (considérée comme incompatible) dans le liquide résiduel par le phénomène de cristallisation fractionnée, permettant, au final, la mise en place de ce type particulier de veines. De plus, la fugacité en oxygène suit le tampon FMQ lors de l'évolution de la veine, ce qui permet de considérer que l'évolution se déroule bien en système clos (Sigmarsson, 1999 ; Martin et Sigmarsson, 2005).

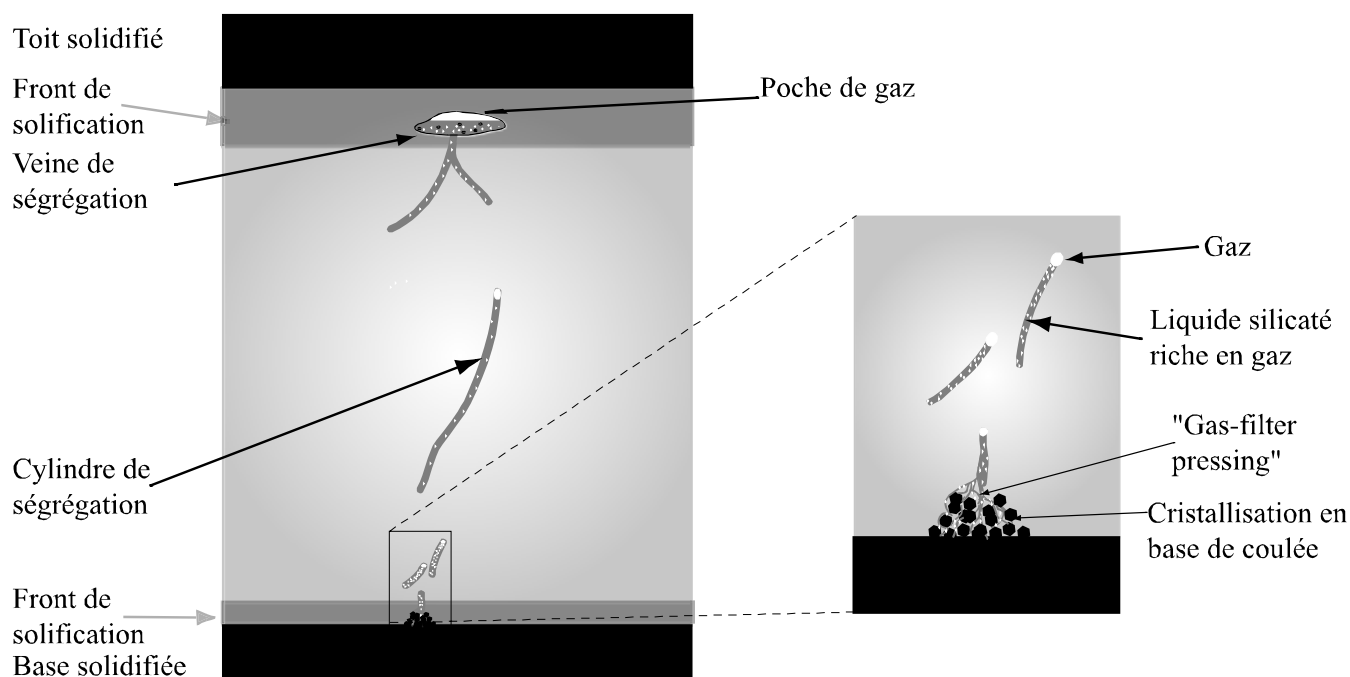


Figure III.A.2.2.b : Modèle de gas-filter pressing (Anderson et al., 1984).

Après son extraction et sa formation, la veine continue d'évoluer et de se différencier en système clos. La cristallisation va ainsi pouvoir atteindre des degrés extrêmes puisqu'il n'est pas rare que le taux de cristallisation à l'intérieur des veines atteigne 50 % voire plus, ce qui permet aux verres résiduels dans les veines d'avoir enregistré des taux de différenciation pouvant atteindre 97% (Sigmarsson, 1999 ; Martin et Sigmarsson, 2005).

III.A.2.3 – Avantages de ce type de structures particulières

Nous avons vu que le mécanisme de formation des veines de ségrégation, et ce quel que soit le modèle, est contemporain de la mise en place de la coulée de lave. Les avantages sont nombreux lorsque l'on souhaite utiliser les déséquilibres des séries de l'uranium dans le

but de dater une coulée de lave. En plus de permettre une datation affranchie de tout artefact de xénocristaux plus anciens qui perturberaient la datation, la formation de ces veines permet de concentrer les éléments incompatibles dont les éléments des séries de l'uranium font partie. En effet, ces veines, aisément reconnaissables sur le terrain, ne se forment qu'après environ 50 % de cristallisation dans la lave hôte et les éléments incompatibles sont donc concentrés dans les liquides résiduels d'un facteur deux. De plus la différenciation extrême qui s'opère en système clos à l'intérieur de la veine permet de cristalliser des minéraux très différents dans leur manière de fractionner les éléments tels que U et Th ce qui permet d'obtenir, lors de l'utilisation d'isochrone, des abscisses (l'abscisse du diagramme isochrone dans le système ^{238}U - ^{230}Th est le rapport d'activité ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) qui traduit directement le fractionnement élémentaire entre U et Th) très éloignées les unes des autres qui augmentent la précision dans le calcul de l'âge. Enfin, les minéraux des veines de ségrégation cristallisent en système clos à une atmosphère, en présence d'eau ce qui leur permet d'atteindre des tailles plus importantes que les minéraux de la lave hôte (Sigmarsson, 1999), la diffusion étant plus rapide, rendant le travail de tri plus aisé. Cet objet géologique permet donc d'aborder analytiquement des problèmes qui auraient peut être été plus complexes autrement, du fait de teneurs deux fois plus faibles en éléments des séries de l'uranium dans la lave.

Le but d'une partie de cette thèse a été de mettre en place un protocole de datation des veines de ségrégation, de l'échantillonnage à l'analyse, dans le but de mieux contraindre l'étendue des différentes glaciations en Islande. Toute la partie analytique (préparation des échantillons, tri des minéraux, attaque et séparation chimique, mesure au spectromètre de masse) est décrite dans le chapitre II alors que les principes même de la datation par isochrone interne se trouvent dans le chapitre I. Nos objets d'études proviennent : d'une coulée se situant au nord de la péninsule de Reykjanes, dans la région de Reykjavik (Arbæjarhraun), d'une coulée au Nord de l'île d'Heimaey dans le système de l'archipel des îles de Vestmann (Klif) et le dernier (Skálamælifell et les coulées permettant de contraindre la source des laves de la péninsule de Reykjanes) qui ne propose pas de veine de ségrégation. Pour ce dernier et dans le but de mieux contraindre dans le temps l'excursion magnétique enregistrée par cette lave et l'étendue du glacier sur la péninsule de Reykjanes à cette époque, a été effectuée en utilisant le principe décrit dans la partie I.3.1.

III.A.3 – Datations de coulées de lave en Islande et implications sur les glaciations et le paléomagnétisme.

Nous avons vu précédemment que les veines de ségrégation pouvaient permettre de s'affranchir des artefacts liés au xénocristaux présents dans les coulées de lave (un exemple de xénocristaux est visible dans la figure III.A.2.1.a). Dans le but de mieux contraindre une partie de la géologie islandaise, et l'étendue des différentes glaciations enregistrées en Islande, nous avons décidé de mettre au point cette méthode de datation avec les veines de ségrégation comme objet et les déséquilibres des séries de l'uranium comme outils.

III.A.3.1 – La péninsule de Reykjanes

III.A.3.1.1 – La région de Reykjavik - Árbæjarhraun

La région de Reykjavik est bien connue dans la géologie islandaise pour ses couches de sédiments fossilifères. De plus il semble que l'histoire de la glaciation de Würm sur la partie sud-ouest de l'Islande est plutôt caractérisée par les fluctuations d'un glacier localisé sur la péninsule de Reykjanes, plutôt que par un glacier central qui aurait recouvert l'Islande dans son ensemble (Eiriksson et al., 1997). Ainsi la région de Reykjavik et les dépôts de sédiments côtiers que l'on peut y trouver, sont devenus un endroit clef pour contraindre l'étendue du glacier durant les différentes périodes de la glaciation de Würm. En effet, la réponse isostatique de la déglaciation étant très rapide (Sigmundsson et Einarsson, 1992), il est très probable que la région de Reykjavik ait subi les retraits et extensions du glacier de manière très prompte. De par ce fait, l'étude des coulées de cette région donne une indication directe sur l'étendue de la glaciation.

Deux localisations côtières sont représentatives des couches sédimentaires témoins des diverses périodes inter-glaciaires, ou, du moins, du retrait du glacier au niveau de la péninsule de Reykjanes et plus précisément sur la région de Reykjavik (carte III.A.3.1.1.a). Les strates de Fossvogur, longtemps considérées comme datant de la dernière période inter-glaciaire, ont été datées, grâce à la méthode du ^{14}C à 11.000 ans, soit en toute fin de la glaciation de Würm, à la période pré-boréale (Hjartarsson, 1989). Les strates d'Ellidavogur, quant à elles, sont plus anciennes et souvent considérées, par l'étude des tests calcaires, comme datant de la période Eemienne, soit d'environ 120.000 ans, et ce même si l'âge de ces strates est assez mal contraint et que l'intervalle de temps donné pour leur dépôt est plutôt entre 40.000 ans et 1,8 millions d'années (Eiriksson et al., 1991 et références liées). La coulée de lave à laquelle nous

nous sommes intéressés, Árbæjarhraun (voir cartes III.A.1.5.a et III.A.3.1.1.a) dans le but de contraindre l'étendue de la calotte de glace dans la région de Reykjavik, est intercalée entre ces deux couches sédimentaires (Eiriksson et al., 1991). Elle doit donc être âgée au maximum de 120.000 ans et au minimum de 11.000 ans. L'âge aux alentours de 100.000 ans représente la gamme de meilleure résolution pour une datation par isochrone interne dans le système ^{238}U - ^{230}Th (l'optimum étant atteint pour un âge de 110.000 ans correspondant à $1/\lambda_{230\text{Th}}$), ce dernier permettant une datation d'objets géologiques de moins de 350.000 ans (Condomines, 1981).

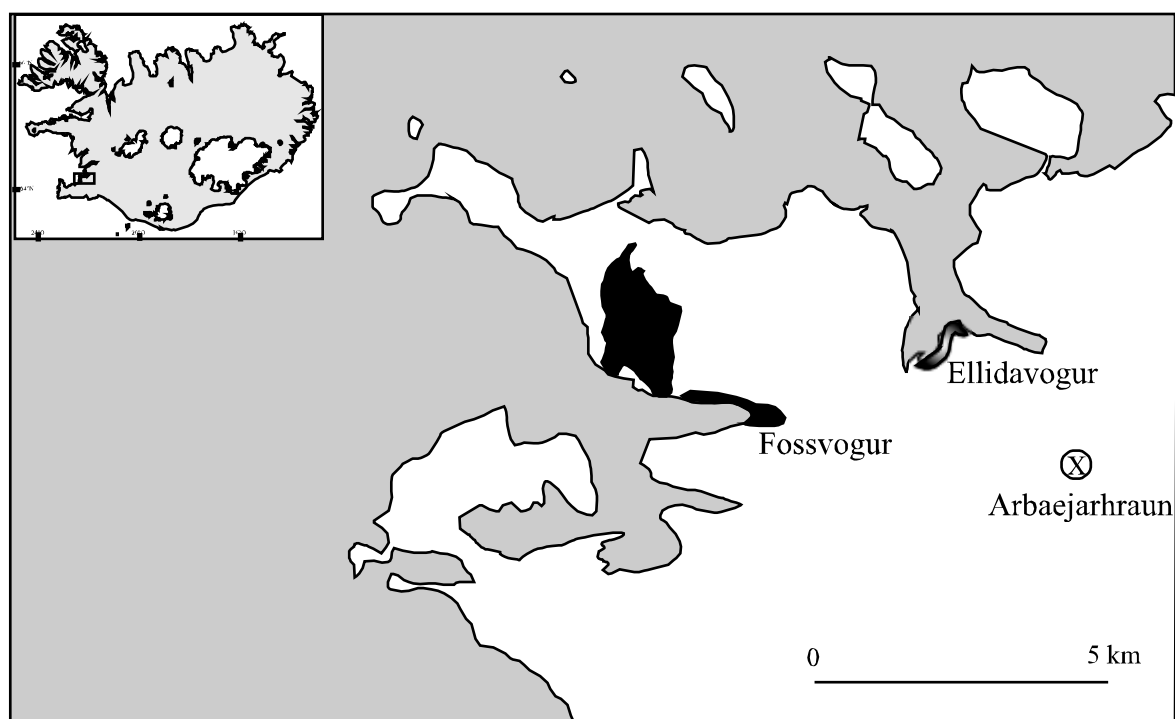


Figure III.A.3.1.1.a : Carte de la région de Reykjavik. En noir les sédiments de Fossvogur, en dégradé de gris ceux d'Ellidavogur. L'échantillon est marqué d'une croix entourée.

Les veines de ségrégation ont été échantillonnées le long d'un sillon creusé dans la coulée (photo de la figure III.A.2.1.a). Nous avons échantillonné plusieurs veines de ségrégation et un cylindre de ségrégation, complet et très bien cristallisé. C'est sur cet échantillon que la datation par isochrone interne a été effectuée car ce cylindre était plus développé en terme de taille et en terme de cristallinité que la plupart des veines. Plusieurs fractions de minéraux (plagioclases et magnétites) ont été triées ainsi que les minéraux ferromagnésiens dans leur ensemble. Comme nous l'avons vu dans la partie II les fractions minérales (en particulier les plagioclases) ne sont pas totalement pures et représentent des mélanges entre divers minéraux. Cependant, l'utilisation d'une attaque unique permet

d'affirmer que les rapports isotopiques sont mesurés sur la même fraction que les teneurs. Ceci permet, en ajoutant la roche totale de ce cylindre d'espérer quatre points éloignés les uns des autres dans l'isochrone et donc d'obtenir, idéalement, un âge précis.

Cette veine est assez pauvre en éléments incompatibles (0,6 ppm de Th pour la roche totale, 0,44 ppm pour les plagioclases) ce qui nous permettra de valider la méthode de datation sur une coulée assez pauvre. Le rapport Th/U de cette veine est plus élevé que la moyenne des laves de la péninsule de Reykjanes et même plus élevé que l'ensemble de la gamme de variation observée sur toute la péninsule dans les laves de l'holocène (Condomines et al., 1981 ; Hemond et al., 1988 ; Peate et al., 2001 ; Kokfelt et al., 2003 cf. compilation dans le tableau III.A.3.2.1.a) avec un rapport de 3,44 (cf. tableau III.A.3.1.1.b). Nous avons vérifié, sur une fraction d'une veine de ségrégation indépendante du cylindre collecté, que le rapport Th/U était bien identique et que le choix d'utiliser le cylindre plutôt qu'une veine ne pouvait pas induire une variation dans le résultat. Le résultat est présenté en annexe, le rapport Th/U ainsi que les concentrations en uranium et thorium sont identiques, ce qui nous permet d'affirmer que les veines et le cylindre sont bien cogenétiques. De plus on remarque que la roche totale ainsi que les minéraux sont à l'équilibre au regard du système ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ce qui permet d'émettre un doute quant à une éventuelle altération post-éruptive ou suite à l'interaction avec un système hydrothermal. Cependant les plagioclases présentent un léger excès (4%) de ^{234}U par rapport à ^{238}U . On ne peut donc pas éluder complètement qu'une perte d'uranium qui soit plus vieille que 350.000 ans, puisque le système ^{238}U - ^{230}Th est à l'équilibre pour cette veine, puisse être responsable du rapport Th/U élevé dans cette veine en comparaison de la moyenne des laves holocènes de la péninsule de Reykjanes.

	U ppm	Th ppm	($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)	($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)
Roche Totale	0,21	0,72	0,89	0,93	1,00
« Ferro-Magnésiens »	0,50	0,78	1,95	1,95	1,01
Magnétite	0,29	1,00	0,88	0,85	1,01
« Plagioclase »	0,11	0,44	0,75	0,81	1,04

Tableau III.A.3.1.1.b : Résultats des analyses sur le cylindre de ségrégation de la coulée Árbæjarhraun. Entre guillemets les fractions minérales impures.

Le rapport Th/U plus haut dans la veine, s'il n'est pas le signe d'une perte d'uranium ancienne, peut être le signe d'une source différente des laves holocènes de la Péninsule de Reykjanes. Etant donné l'âge ancien de cette lave (voir plus bas) il n'est pas impossible que la source du magmatisme de Reykjanes ait légèrement varié durant une longue période.

Comme espéré le fractionnement élémentaire entre le thorium et l'uranium est important dans les différents minéraux de la veine de ségrégation de Arbæjarhraun. Le rapport Th/U des différents minéraux varie de 1,56 pour les ferro-magnésiens à 4 pour les plagioclases (cf. tableau III.A.3..1.1.b et annexes pour l'ensemble des dupliqués).

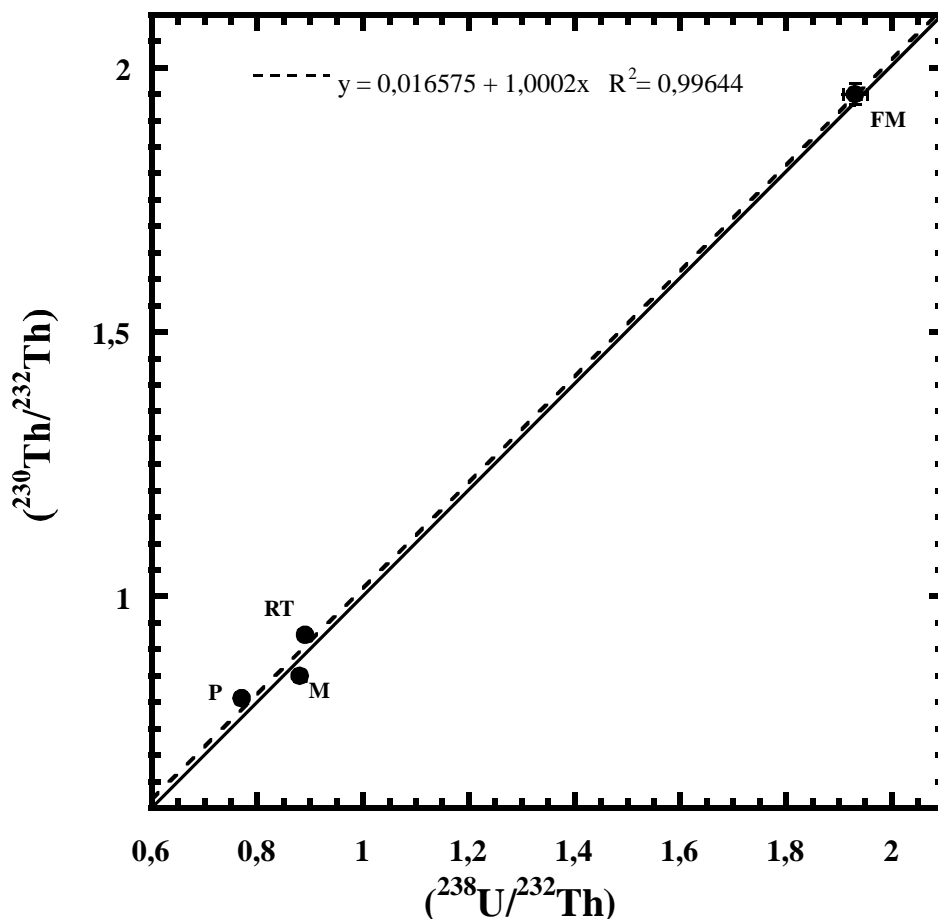


Figure III.A.3.1.1.c : Diagramme isochrone ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) pour le cylindre de ségrégation de la coulée de lave d'Árbæjarhraun. FM pour « ferro-magnésiens », P pour « plagioclases », M pour magnétite et RT pour roche totale.

La figure III.A.3.1.1.c présente le diagramme isochrone dans le système ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) pour la veine de ségrégation d'Árbæjarhraun. Contrairement à l'âge attendu, entre 120.000 ans et 11.000 ans, tous les minéraux et la roche totale sont à l'équilibre, induisant que la mise en place du cylindre de ségrégation étudié, et donc de la coulée de lave, date de plus de 300.000 ans. Les limites de la datation par ce système sont atteintes et un âge plus précis ne peut donc être déterminé par le biais des déséquilibres radioactifs. Cependant on peut tirer des enseignements de cet âge minimal, autant sur la méthode en elle-même que sur la géologie de la région de Reykjavik.

En ce qui concerne la méthode, malgré la relative pauvreté en thorium et uranium, le fait que tous les minéraux et la roche totale soient à l'équilibre et que le rapport Th/U de la roche totale du cylindre et de la veine soient identiques nous conforte dans le fait que l'ensemble de la technique (du choix de l'échantillonnage des veines et cylindres de ségrégation jusqu'à l'analyse finale) est valable. A priori aucun artefact de mesure n'est à craindre puisque les rapports isotopiques, ainsi que les rapports élémentaires sont assez différents les uns des autres et pourtant tous sont à l'équilibre. La méthode de datation par le biais des déséquilibres des séries de l'uranium peut donc être utilisée sur les veines de ségrégation pour dater précisément, dans un intervalle de temps ayant 350.000 ans comme âge supérieur limite, une coulée de lave.

En ce qui concerne la géologie de la région de Reykjanes nous nous apercevons, avec cette datation, que celle-ci est encore mal contrainte en ce qui concerne les âges absolus. Les âges relatifs sont bien étudiés mais le manque de datations absolues, la seule référence avant ce travail étant une datation ^{14}C sur la couche de sédiments positionnée au-dessus de la coulée d'Árbæjarhraun, conduit à des erreurs d'interprétation importantes lors de l'étude des différentes strates. Ainsi il apparaît comme très peu probable que la couche de sédiments d'Ellidavogur, ne datent que de la période Eemienne. A moins d'une inversion de relief assez importante, ces sédiments sont obligatoirement plus anciens que 350.000 ans.

III.A.3.1.2 – L’excursion magnétique de Skálamælifell

Les laves historiques de la péninsule de Reykjanes sont très semblables en ce qui concerne le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et le rapport Th/U. Le tableau III.A.3.1.2.a présente une compilation de résultats de la littérature obtenus sur cette péninsule ainsi que nos résultats sur les coulées de Kapelluhraun et Stampahraun (voir carte III.A.1.5.a). Cette homogénéité des produits de la péninsule de Reykjanes dans la période historique et même Holocène, avec un rapport isotopique de Th égal à 1,16 en moyenne et un rapport Th/U pouvant être estimé à 3,15, permet de faire l’hypothèse que la source responsable du magmatisme de cette péninsule est constante durant la période post-glaciaire. Nos mesures sur la coulée de Kapelluhraun, datant du 11^{ème} siècle, confirment cette source unique avec pour la lave elle même et pour la veine de ségrégation (peu développée dans cette coulée de lave) les même rapports Th/U de 3,23 et un rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de 1,158 pour la coulée (cf tableau III.3.1.2.a), valeurs dans la gamme de la péninsule. Il en va de même pour la coulée de Stampahraun qui, elle aussi, est tout à fait dans la gamme observée.

Echantillon	Type de roche	Age	Localisation		U (ppm)	Th (ppm)	Th/U	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	Source
			Longitude °N	Latitude °O					
OG	Tholeiite à olivine	historique	22,2	63,9	0,13	0,43	3,33	1,15	Condomines et al. 1981
Ögmundarhraun (OG)	Tholeiite à olivine	holocène	-	63,9	0,14	0,43	3,13	1,15	Peate et al. 2001
Herdísarvíkurhraun	Tholeiite à olivine	holocène	21,91	63,86	0,12	0,36	3,11	1,17	Kokfelt et al. 2003
Mælifell	Tholeiite à olivine	historique	22,12	63,86	0,13	0,40	3,07	1,17	Kokfelt et al. 2003
Blue Lagoon	Tholeiite à olivine	historique	22,42	63,89	0,17	0,54	3,09	1,17	Kokfelt et al. 2003
Grímsnes RSG35	Tholeiite à olivine	holocène	~21,2	~64,2	0,14	0,45	3,15	1,14	Hemond et al. 1988
Hengill RSG32	Tholeiite à olivine	holocène	~21	~64,1	0,30	0,94	3,14	1,09	Hemond et al. 1988
Hlidarvatn	Tholeiite à olivine	historique	21,74	63,88	0,18	0,55	3,10	1,16	Kokfelt et al. 2003
Eldvörp	Tholeiite à olivine	holocène	-	63,9	0,19	0,58	3,08	1,14	Peate et al. 2001
Hengill RSG19	Picrite	holocène	~21,8	~63,9	0,04	0,13	3,05	1,2	Hemond et al. 1988
Búrfell	Picrite	holocène	-	63,9	0,03	0,07	2,86	1,15	Peate et al. 2001
Vatnsheidi -Thorbjarnarfell	Picrite	glaciation ?	22,38	63,69	0,01	0,04	3,05	1,13	Kokfelt et al. 2003
Stampahraun	Tholeiite à olivine	holocène	22,42	63,5	0,13	0,39	3,04	1,16	Cette étude
Kapelluhraun	Tholeiite à olivine	historique	22	64,1	0,14	0,44	3,23	1,16	Cette étude
Skálamælifell	Tholeiite à olivine	glaciation			0,20	0,58	2,97	1,09	Cette étude
Árbæjarhraun	Veine de ségrégation	eemien ?			0,21	0,72	3,43	0,93	Cette étude

Tableau III.A.3.1.2.a : Compilation des études des déséquilibres effectuées sur les laves contraintes dans le temps, d'âges historiques et Holocènes de la Péninsule de Reykjanes.

Grâce à cette source unique, dont nous ferons l'hypothèse qu'elle est identique depuis le Pleistocène, il est possible, comme il a été fait à la Réunion (Condomines et al., 2003) d'estimer l'âge d'une coulée à l'aide de son rapport isotopique de thorium. Cette méthode est explicitée dans la partie I.3.1 de cette thèse. On peut ainsi aisément contraindre dans le temps une coulée de lave avec une analyse unique.

La coulée de lave au sommet du tuyas (montagne de hyaloclastites caractéristique des éruptions sous-glaciaires) de Skálamælifell a été l'objet de plusieurs études de paléomagnétisme depuis que Kristjansson et Gudmundsson (1980) ont montré que cette coulée avait enregistré une excursion magnétique inverse. Ces auteurs ont tout d'abord interprété cette excursion comme étant différente de l'excursion de Laschamp-Olby (Chaîne des Puys, France cf. Bonhommet et Zähringer, 1969) car les pôles géomagnétiques virtuels étaient assez éloignés l'un de l'autre (Kristjansson et Gudmundsson, 1980). L'interprétation de ces résultats de paléomagnétisme a alors conduit ces auteurs à estimer l'âge de cette coulée à 12.000 à 13.000 ans. Des études plus détaillées des intensités du dipôle enregistrées dans les laves de Skálamælifell (Marshall et al., 1988), puis des datations K-Ar dans deux laboratoires différents ont conduit à un âge pour cette coulée (et les autres collines ayant enregistré cette excursion) de $51,4 \pm 18$ ka (2σ) (Oregon state University) et $40,9 \pm 8,6$ ka (2σ) (Centre des faibles radioactivité) (cf. Levi et al., 1990). Ces résultats indiquent que cette coulée avait finalement certainement enregistré l'excursion magnétique également enregistrée dans les coulées de Laschamp et Olby il y a environ 40.000 ans (voir le tableau III.A.3.1.2.b pour une compilation des âges mesurés sur Laschamp, Olby et les laves de l'excursion magnétique de Reykjanes).

	Age en 10 ³ années	Erreur en 10 ³ années	méthode utilisée	Source
Skalamælifell	51,4	±18	Ar-Ar	Levi et al., 1990 (Oregon State)
	42,9	±7,8	K-Ar	Levi et al., 1990 (CFR)
	48,3	+21,9 -18,9	Déséquilibres ²³⁸ U- ²³⁰ Th	III.A.3.1.2
Laschamp-Olby	< 20		K-Ar	Bonhommet et Zähringer, 1969
	> 48	±4,4	K-Ar et Ar-Ar	Hall et York 1978
	39	±6	Déséquilibres ²³⁸ U- ²³⁰ Th	Condomines, 1978
	43,3	±9,2	Ar-Ar	Levi et al., 1990 (Oregon State)
	41,5	±2	Ar-Ar	Guillou et al., 2004
	46,6	±2,4	Moyenne (K-Ar et Ar-Ar hors Bonhommet et Zähringer (1969)	Levi et al., 1990

Tableau III.A.3.1.2.b : Ages mesurés des coulées de Laschamps et Olby, ainsi que les âges des laves ayant enregistré les excursions magnétiques sur la péninsule de Reykjanes dans la littérature. Méthode de datation précisée dans la colonne du centre. On remarque que le champs des âges de l'excursion de Laschamps recoupe le champs des âges de « Skálamælifell ». Erreurs à 2σ.

Nous avons mesuré le rapport isotopique (²³⁰Th/²³²Th) de la coulée de lave recouvrant le tuya de Skálamælifell dans le but de contraindre son âge à l'aide d'une méthode indépendante des corrections qui sont appliquées aux datations par la méthode K-Ar. La régularité des laves émises sur la péninsule de Reykjanes depuis le Pleistocène nous permet de dériver le rapport isotopique des laves en fonction du temps et, ainsi, de déterminer un âge moyen pour une éruption. Cet âge est dépendant de la moyenne des rapports Th/U et (²³²Th/²³⁰Th) de l'ensemble des laves historiques et post-glaciaires de la péninsule de Reykjanes et nous avons choisi d'utiliser les valeurs moyennes des coulées de Stampahraun et de la coulée historique de Kapelluhraun comme paramètres car elles sont très proches de la moyenne constatée des laves (voir tableau III.A.3.1.2.a) et elles ont été déterminées dans les mêmes conditions d'analyse, de chimie etc. que pour la lave de Skálamælifell. Grâce à cette méthode, avec les paramètres décrits dans la légende de la figure III.A.3.1.2.c, nous avons déterminé l'âge de la lave de Skálamælifell à 48.300 ans +21.900/-18.900 ans (2σ). Nous pouvons observer que l'erreur sur l'âge déterminé par cette méthode est très grande et qu'elle

n'est pas symétrique. Pour ce qui est de la dissymétrie entre l'erreur « positive » et l'erreur « négative », c'est la divergence des courbes extrêmes de décroissance du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) qui explique ce phénomène, le rapport ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) est en effet différent dans ces deux courbes et c'est ce rapport qui va régler le rayon de courbure de la courbe. Dans la suite du raisonnement, nous avons pris le parti de discuter l'âge moyen déterminé par cette méthode, qui correspond à l'âge donné sur la courbe moyenne de décroissance de ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) à partir des paramètres discutés plus tôt dans ce paragraphe.

Cet âge de 48.300 ans est dans la gamme des âges déterminés par Levi et al. (1990) dans deux laboratoires différents (figure III.A.3.1.2.c) et nous permet de penser que les hypothèses de départ sur l'homogénéité de la péninsule de Reykjanes et la moyenne des valeurs des laves en Th/U et ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) est une bonne approximation. Cet âge est également cohérent avec les âges déterminés pour les coulées d'Olby et de Laschamp, en premier lieu de plus de 20.000 ans par la méthode K-Ar (Bonhommet et Zähringer, 1969) puis d'environ 48.000 ans par K-Ar et Ar (Hal et York, 1978) ensuite de 39.000 ± 6.000 ans par la méthode des isochrones internes dans le système ^{238}U - ^{230}Th (Condomines, 1978), de 43.300 ans par la méthode Ar-Ar (Levi et al., 1990) et enfin de l'âge déterminé par Guillou et al. (2004) de 41.500 ± 2.000 ans par la méthode Ar-Ar. La moyenne des âges (n=50) par les méthodes K-Ar et Ar-Ar (publiées avant 1990) donne $46.600 \text{ ans} \pm 2.400 \text{ ans}$ (2σ) (Levi et al., 1990).

L'excursion magnétique de Skálamælifell, bien qu'indiquant un pôle géomagnétique virtuel différent de l'excursion de Laschamp, est donc tout à fait comparable avec cette dernière, que ce soit au niveau des caractéristiques du dipôle ou de l'âge des coulées ayant enregistré ce phénomène. On peut conclure de cet âge que la coulée de Skálamælifell a été émise au cours de la glaciation de Würm. De plus la structure des tuyas sur la péninsule, dont la forme est caractéristique des éruptions sous glaciaires, nous renseigne sur l'étendue et l'épaisseur du glacier en Islande il y a environ 45.000 ans. A cette époque le glacier recouvrait la péninsule de Reykjanes dans sa région sud et son épaisseur peut être estimée à un peu plus de 100 m qui correspond à la hauteur du dépôt sous-glaciaire sur lequel repose la coulée. Avec cette épaisseur on peut imaginer que le glacier, à cette époque, recouvrait entièrement la péninsule, jusqu'aux côtes nord, dans la région de Reykjavik. Cette hypothèse peut être corroborée par les stries glaciaires observées sur les dépôts au nord de la péninsule, dans la région de Reykjavik.

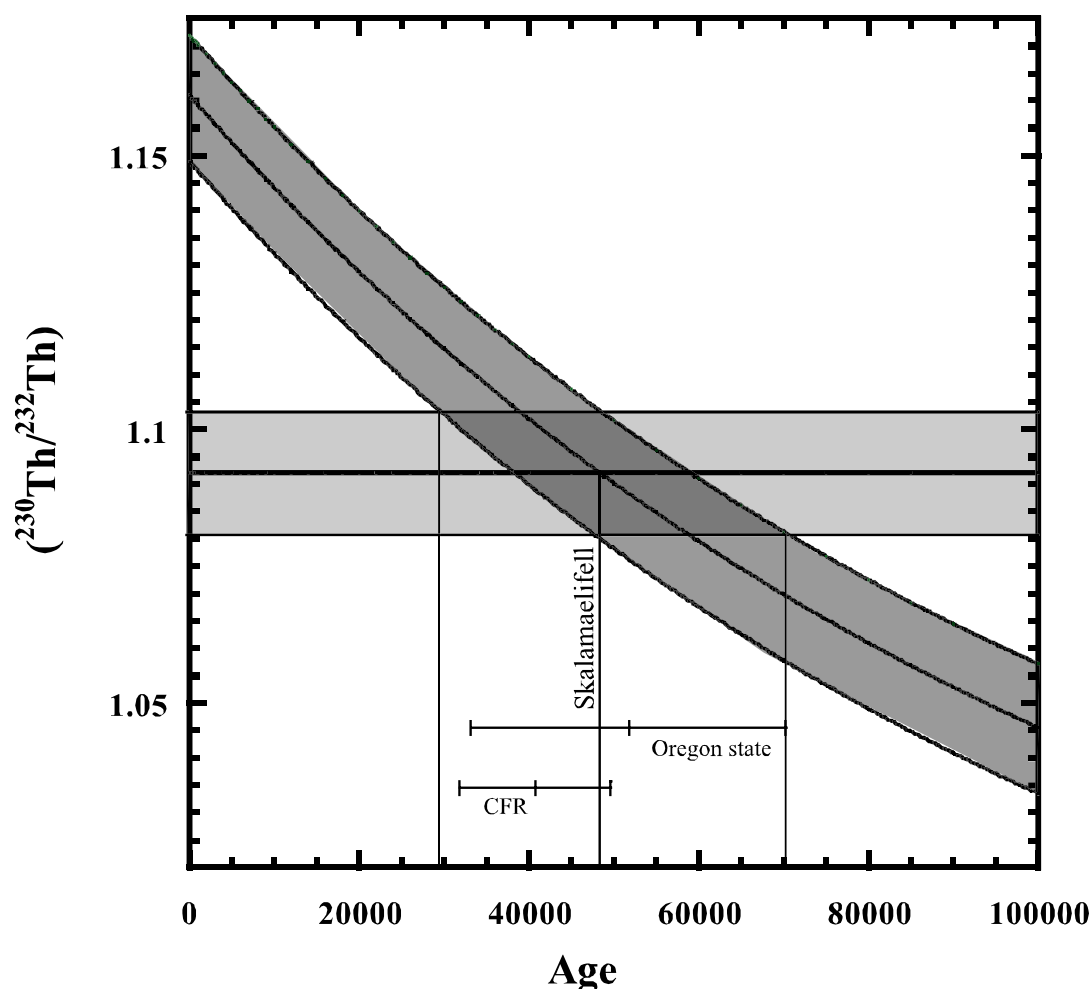


Figure III.A.3.1.2.c : Décroissance du rapport isotopique ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction du temps des laves de la péninsule de Reykjanes. L'âge 0 correspond au présent. Datation de la coulée de lave au sommet du tuya de Skálamælifell. Les paramètres de départ sont 1,161 pour le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et 0,969 pour le rapport ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) qui sont la moyenne des coulées Stampahraun et Kapellehraun et sont représentés par la courbe au centre du champs gris sombre. Le champs gris sombre représente l'enveloppe de toutes les courbes possibles dans les erreurs de 1 % pour ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et 1,2 % pour ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$). Le champs gris clair horizontal représente la valeur de ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de Skálamælifell $\pm 1\%$. Le losange le plus sombre représente le champs des possibilités de rencontre des deux courbes. L'âge dérivé de ce diagramme pour la lave de Skálamælifell est de $48.300 \pm 21.900/-18.900$ ans (2σ). Pour la différence entre les erreurs maximum et minimum voir le texte. Les « champs » CFR (pour Centre des Faibles Radioactivités) et Oregon state déterminent les âges mesurés (2σ) pour la coulée Skálamælifell par les méthodes de K-Ar et Ar-Ar respectivement (Levi et al., 1990)

III.A.3.1.3 – L'ouest de la péninsule – contraintes sur l'étendue du glacier lors du maximum de glaciation de la période de Würm.

La datation de la coulée de Skálamælifell ayant démontré la possibilité de dater un événement survenu sur la péninsule de Reykjanes à l'aide du rapport ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$), on peut retracer en partie les différentes avancées du glacier durant le Pléistocène. L'exemple du bouclier picritique de Vatsnheidi, mesuré par Kokfelt et al. (2003) nous a paru intéressant puisque ces auteurs émettaient un doute quant à l'âge de ce bouclier. Ainsi grâce au diagramme de la figure III.A.3.1.3.a, on peut déterminer l'âge de ce bouclier comme étant approximativement de 22.000 ans ($21.800 \pm 17.000/-15.000$ ans (2σ)). Comme pour la datation de la coulée de Skálamælifell, qui nous a montré que cette méthode, bien que très peu précise, pouvait donner un âge moyen cohérent, nous avons pris le parti de discuter l'âge moyen déterminé par le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et non pas le champs d'âges possibles. Cette hypothèse est très forte et nous permettra seulement de discuter un modèle parmi les modèles possibles.

L'âge de cette coulée (21.800 ans) est incompatible avec les modèles de glaciation qui, alors que la glaciation est à son maximum entre 19.000 et 21.000 ans (événement de Heinrich cf. Heinrich, 1988 ; Andrews et Tedesco, 1992), placent le glacier au delà de la péninsule de Reykjanes (Bourgeois et al., 1998 et références liées). L'âge de ce bouclier contraint la superficie du glacier il y a 22.000 ans et impose que la chape de glace ne devait pas recouvrir la péninsule de Reykjanes dans son ensemble. Le poids de la glace aurait inhibé la fusion partielle et l'ouest de la péninsule devait donc être libre de glace, au dessus du niveau de la mer puisque ce bouclier est constitué de coulées de lave. Même au plus fort de la glaciation ce sont les variations locales du glacier de Reykjanes qui contrôlent l'évolution de cette péninsule.

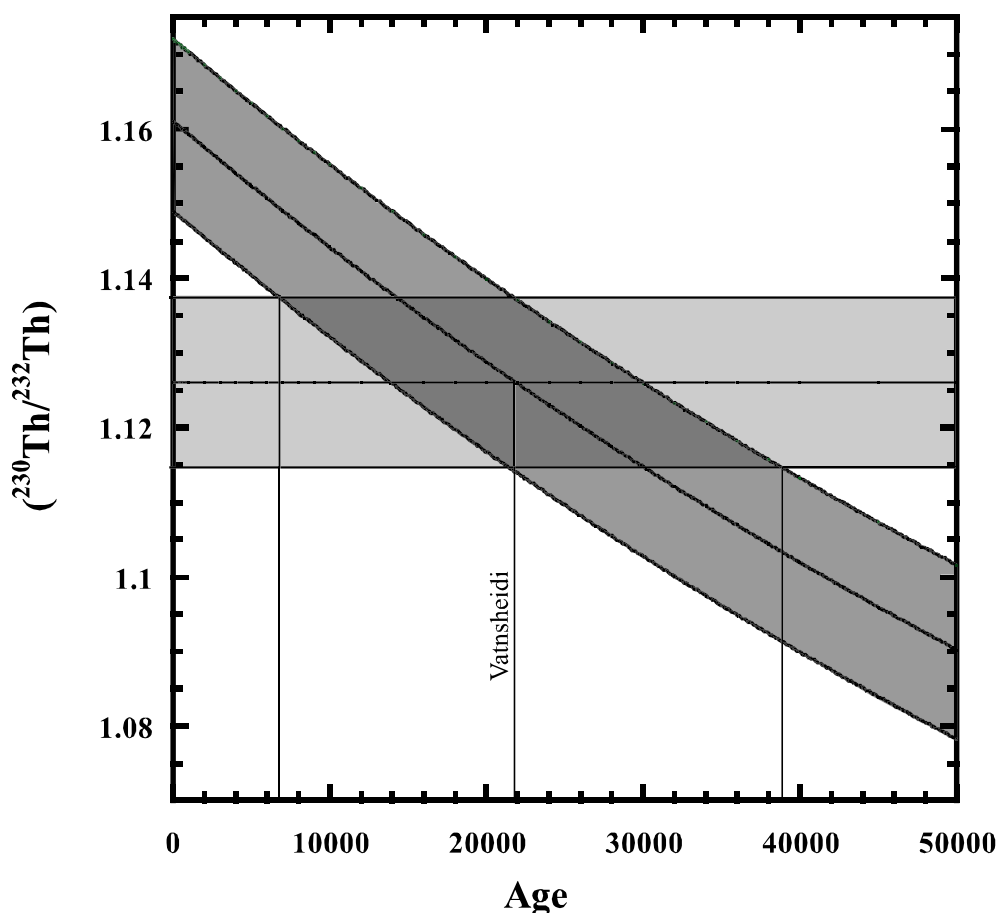


Figure III.A.3.1.3.a : Décroissance du rapport isotopique en fonction du temps des laves de la péninsule de Reykjanes. L'âge 0 correspond au présent. Datation du bouclier picritique de Vatnsheidi. Les paramètres de départ sont 1,161 pour le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et 0,969 pour le rapport ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) qui sont la moyenne des coulées Stampahraun et Kapellehraun. L'âge déterminé est de $21.800 \pm 17.000/-15.000$ ans (2σ). Pour la discussion sur le principe de lecture de ce diagramme, se référer à la figure III.A.3.1.2.c.

Cependant des dépôts sédimentaires datés par la méthode du ^{14}C d'environ 24.000 ans sur la péninsule (à Njardvikurheidi), se trouvant à 19 m au dessus du niveau de la mer, suggèrent qu'en pleine glaciation des dépôts côtiers ont pu se former et que le niveau de la mer était 19 m plus haut que le niveau actuel (Johannesson et Saemundsson, 1995). Ce phénomène est en contradiction avec les modèles de Bard et al (1990) sur la Barbade, qui considèrent qu'à cette époque le niveau de la mer aurait dû être à son plus bas. Il y a donc en permanence une compétition entre le poids du glacier qui enfonce l'Islande et le retrait du niveau de la mer à cause de l'eau de mer piégée dans le glacier.

Il semble qu'au plus fort de la glaciation (environ 22.000 ans) l'ouest de la péninsule de Reykjanes n'était ni sous la glace, ni sous la mer (coulée de lave de Vatnsheidi) alors que la mer la recouvrait quelques milliers d'années plus tôt (24.000 à 25.000 ans comme le

montrent les sédiments de Njardvikurheidi). Cette constatation nous permet de contraindre l'effet de la glaciation lors de l'événement de Heinrich qui pourrait avoir mobilisé l'eau de mer présente sur la péninsule de Reykjanes dans un glacier en quelques milliers d'années tout au plus (âge de Vatsnheidi de 22.000 ans).

III.A.3.2 – L'île d'Heimaey

Tout comme les laves de la péninsule de Reykjanes, les laves émises sur l'île d'Heimaey (cf. carte III.A.1.6.a) sont homogènes en ce qui concerne le rapport Th/U et le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$). Le tableau III.A.3.2.a présente les mesures des rapports Th/U et ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de laves de l'île d'Heimaey, et on peut observer que les moyennes pour ces rapports sont de 3,17 et 1,17 respectivement. Cette île, la plus importante en superficie des îles de l'archipel de Vestmann, a subi les glaciations et les différentes coulées de lave et anneaux de tuff qui la composent sont le résultat des différentes périodes de glaciation/déglaciation/immersion. Les laves les plus anciennes encore exposées à la surface se situent au Nord de l'île, sur la péninsule de Nordurklettur. Les anneaux de tuff que l'on trouve sur cette péninsule, qui se situent en moyenne à 200 m au dessus du niveau actuel de la mer, permettent de penser que leur formation sous-marine date de la fin de la glaciation, lorsque le glacier était encore assez imposant pour que « l'île » puisse être enfoncée profondément sous le niveau de la mer (Jakobsson, 1979). Les modèles les plus récents de la formation de Nordurklettur proposent que les différentes éruptions aient pris place entre le « Dryas 3 » et la période « Préboréale », soit au moment de la fonte du glacier et dès le début du rebond dû à ce phénomène (Mattson et Höskuldsson, 2003).

Lieu	échantillon	U	Th	Th/U	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	Source
Heimaey	VMT 3	1,04	3,20	3,16	1,16	Condomines et al., 1981
	VMT 41	0,695	2,16	3,19	1,12	Condomines et al., 1981
	Heimaey	0,705	2,10	2,98	1,17	Kokfelt et al., 2003
	4694	1,04	3,21	3,07	1,17	Sigmasson et al., 1992
	5995	0,709	2,16	3,08	1,16	Sigmasson et al., 1992
Surtsey	SAL-109	0,331	1,04	3,22	1,20	Condomines et al., 1981
	SAL-115	0,289	0,90	3,18	1,16	Condomines et al., 1981
	4638	0,491	1,49	3,03	1,17	Sigmasson et al., 1992
	9853	0,300	0,91	3,05	1,17	Sigmasson et al., 1992
Brimurd	Brimurd	0,422	1,29	3,05	1,19	Kokfelt et al., 2003
Storhöfði	Storhöfði	0,207	0,64	3,08	1,18	Kokfelt et al., 2003

Tableau III.A.3.2.a : Compilation des données en U, Th et (²³⁰Th/²³²Th) de la littérature pour l'archipel de Vestmann.

Nous avons analysé les minéraux d'une veine de ségrégation de la formation de Klif, au Nord de l'île d'Heimaey, dans les formations de Nordurklettur. Cette veine se trouvait dans un lac de lave d'une vingtaine de mètres d'épaisseur, la seule formation de toute l'île ayant refroidi lentement, permettant un équilibre entre les différentes phases minérales présentes dans cette roche (Mattson et Höskuldsson, 2003). Cette veine semble avoir été formée par un liquide ayant concentré environ trois fois le thorium et l'uranium de la lave hôte, cela correspondrait à une cristallisation de la lave hôte de l'ordre de 67 %. La minéralogie de cette veine de ségrégation a déjà été décrite par Thy et Jakobsson (1983) et la particularité de cette veine de ségrégation est de montrer un stade très avancé de cristallisation. Cette veine est présentée dans les photographies de la figure III.A.2.1.a. Le nombre de minéraux différents représentés en plus ou moins grand nombre dans cette veine est important (vingt-six phases recensées) et les variations très grandes, à titre d'exemple les feldspaths présents dans cette veine présentent une gamme très grande, variant de An₇₄Ab₂₆Or₀ à An₀Ab₂₁Or₇₉ en passant par An₁₅Ab₇₃Or₁₂. Les olivines vont de Fo₈₅ à Fo₁₇ et les pyroxènes de l'augite à l'ægyrine (Thy et Jakobsson, 1983). Les compositions de minéraux les plus évoluées témoignent d'un degré de cristallisation très élevé. Nous nous sommes attachés à trier des minéraux assez abondants et potentiellement porteurs de grands fractionnements U/Th. Au final l'apatite pure, les plagioclases, les magnétites et les ferro-magnésiens ont pu être extraits et purifiés.

Les plagioclases ont posé problème car la fraction de ces minéraux n'était pas homogène et nous a conduit à revoir le protocole de chimie dans son ensemble pour palier à ce problème (cf chapitre II). Les résultats des analyses des teneurs en U et Th ainsi que du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) sont présentés dans le tableau III.A.3.2.b et le diagramme isochrone de la figure III.A.3.2.c.

	U ppm	Th ppm	($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$)	($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)	($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)
Lave hôte	0,34	1,03	0,99	1,15	1,00
Veine RT	0,94	3,15	0,91	1,10	1,01
Veine RT2	0,95	3,14	0,92	1,09	1,01
Apatites	9,50	45,50	0,63	0,82 0,81	1,01
« Plagioclases »	0,57	1,96	0,88	1,13	1,04
« Ferro-magnésiens »	1,01	3,83	0,80	1,13	1,01
Magnétites	0,69	1,91	1,10	1,02	1,01

Tableau III.A.3.2.b : Résultats des analyses des minéraux et roches totales de Klif. On remarque que la veine est concentrée trois fois par rapport à la lave hôte. RT pour roche totale. RT et RT2 deux analyses différentes de la roche totale de la veine.

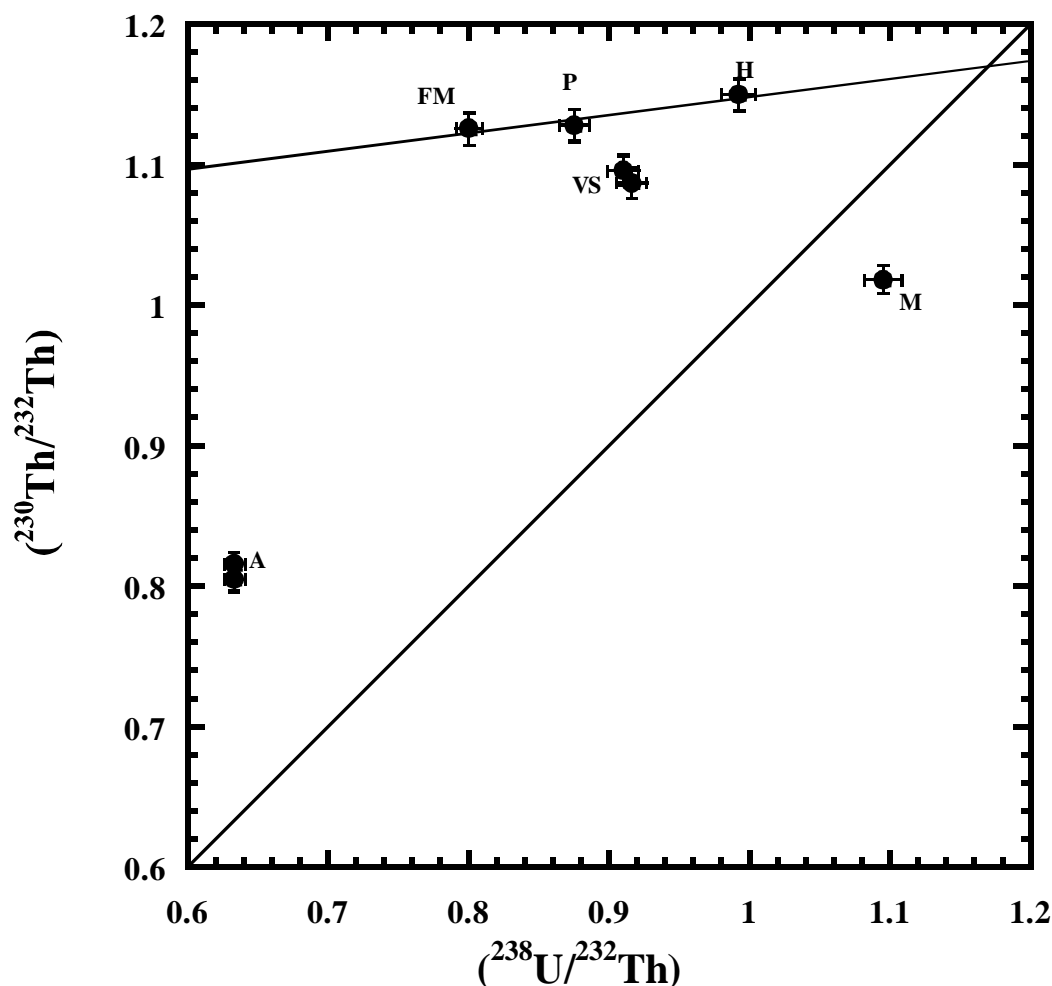


Figure III.A.3.2.c : Diagramme isochrone $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ en fonction de $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ de la lave hôte, des minéraux et de la roche totale de la veine de ségrégation de Klif. Les abréviations signifient : FM pour ferro-magnésiens, P pour plagioclases, M pour magnétite, A pour apatite et VS pour la roche totale de la veine et H pour la roche totale de la lave hôte. La droite de pente 1 est l'équiligne. La droite représentée est la meilleure droite entre les FM, P et H, on remarque qu'elle coupe l'équiligne à 1,17.

Le diagramme isochrone résultant de l'étude de la veine de ségrégation de Klif est assez difficile à interpréter à première vue. Tout d'abord on remarque qu'il existe trois « familles » de minéraux et roches totales, divisées par leurs rapports isotopiques en Th. Les minéraux ayant un rapport $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ élevé (plagioclases et ferro-magnésiens) définissent une droite avec la lave hôte, cette droite recoupant l'équiligne à la valeur de 1,17, soit la valeur moyenne de l'archipel de Vestmann (voir tableau III.A.3.2.a). Le rapport Th/U de la lave hôte, de 3,04 est cohérent avec les rapports Th/U des îles de l'archipel de Vestmann (Tableau III.A.3.2.a). Les apatites et les magnétites montrent des rapports $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ anormalement bas et la roche totale de la veine de ségrégation se situe entre ces deux « pôles ». Ces rapports anormalement bas sont difficiles à expliquer. Il faut savoir que le

dupliqué analysé pour les apatites représente l'autre moitié du premier dépôt, trop peu d'apatites ayant pu être triées pour faire deux chimies complètement distinctes. Le fait que ces dupliqués donnent la même valeur du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et que les standards mesurés avant et après ces analyses soient dans la moyenne des valeurs acceptées nous permet de dire que ces valeurs ne proviennent pas d'un artefact de mesure au spectromètre de masse. Il est possible qu'une contamination ait pu avoir lieu lors de la séparation des minéraux (en utilisant la liqueur de Clérici par exemple, qui aurait affecté les apatites et les magnétites) ou bien lors de la chimie. Cependant cela paraît peu probable du fait que les apatites de Klif sont les minéraux les plus concentrés en Th analysés durant cette thèse et que, de ce fait, ce sont les minéraux les moins sujets à de la contamination. L'altération, même s'il faudrait évoquer un scénario très complexe pour expliquer ce genre de résultat, est à écarter également, le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) étant à l'équilibre. Pour le moment, aucune explication plausible à ce phénomène ne peut être donnée et il faudra, pour lever le doute qui subsiste sur ces analyses, avoir recours à de nouvelles analyses, depuis le départ (tri des minéraux) jusqu'au résultat final. La veine dans son ensemble a, semble t'il, été affectée par les rapports très bas dans certains minéraux, et se trouve, dans le diagramme isochrone, plus bas que les minéraux (exceptions faites des magnétites et des apatites).

La droite définie par les minéraux principaux et la lave hôte va être utilisée pour déterminer l'âge de cette coulée. Il est indéniable que l'âge ainsi déterminé n'a de valeur qu'indicative étant donné les problèmes rencontrés lors de l'interprétation du diagramme isochrone. Cependant, le fait que l'isochrone ainsi définie, recoupe l'équiligne à 1,17, définissant ainsi la valeur du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$)₀ comme étant identique à la valeur mesurée dans les laves actuelles, nous permet de faire l'hypothèse que cet âge n'est pas incohérent avec la géologie de l'île d'Heimaey. Sur cette base, l'âge déterminé par cette isochrone est de 12.900 ans \pm 7.800 ans. Si l'hypothèse, forte, d'une source constante ayant un rapport isotopique de Th ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) de 1,17 est appliquée à l'isochrone déterminée dans la veine de Klif, l'âge varie très peu mais l'intervalle de temps valide est mieux contraint (12.515 ans \pm 3.900 ans). Par la suite nous raisonnerons sur cet âge de 12.500 ans.

L'âge le plus probable, déterminé pour la veine de ségrégation de Klif correspond à la fin de période de glaciation de Würm et précède la déglaciation effective, exactement à la liaison entre le réchauffement de Bolling et la période froide du Dryas II. Étant donné la gamme d'âges déterminés par l'isochrone interne sur Klif, aucune position ferme ne peut être

prise quant à la période exacte de formation de cette coulée. Cependant la position du lac de lave dont provient cette veine à l'intérieur d'un anneau de tuff permet de supposer une éruption sous-marine, l'île d'Heimaey étant encore alors 200 m sous la mer. Il est possible qu'en toute fin de glaciation (ou durant un réchauffement passager comme le réchauffement de Bolling ou celui d'Allerod) la fusion partielle débute alors que le rebond de l'île s'initie et que les éruptions, tout d'abord sous-marines, deviennent aériennes. Il semble que la veine de Klif soit la représentation d'une des éruptions les plus anciennes encore à l'affleurement sur l'île d'Heimaey et que l'île est donc au moins âgée de près de 13.000 ans.

III.A.4 – Les contraintes sur les déglaciations en Islande apportées par les déséquilibres.

Les déséquilibres des séries de l'uranium nous ont permis, au travers de différentes datations sur la péninsule de Reykjanes et sur l'île d'Heimaey, de définir un scénario possible des glaciations et déglaciations en Islande. Le tableau III.A.4.a résume la chronologie possible des événements étudiés dans cette thèse.

Il serait intéressant de pousser un peu plus loin cette étude et de proposer une systématique des âges des éruptions de la péninsule de Reykjanes pour contraindre au mieux l'étendue du glacier au cours de la glaciation de Würm et des différents réchauffements au cours de cette période. La double approche de la datation sur isochrone interne et de l'estimation d'un âge par le rapport isotopique de thorium d'une lave en contexte de source unique et durable, devrait permettre de contraindre au mieux ces évolutions et de vérifier au cours du temps la validité de certaines hypothèses (comme la source unique de la péninsule de Reykjanes par exemple). De plus, en contraignant au mieux les laves de la péninsule de Reykjanes dans le système U-Th, l'erreur sur les datations par le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) pourrait être diminuée et rendre l'interprétation des âges plus puissante.

Age	Objet géologiques	Datation / contexte de formation	Contraintes sur les glaciations
Plus de 300.000 ans	Ellidavogur	Couche sédimentaire côtière située sous la coulée d'Árbæjarhraun	Période inter-glaciaire
	Árbæjarhraun	Veine de ségrégation à l'équilibre dans le système ^{238}U - ^{230}Th	Période inter-glaciaire
45.000 ans	Skálamaelifell	Datation par le rapport isotopique de Th. Coulée de lave au dessus d'un tuya. Glacier recouvre la péninsule de Reykjanes	Glaciation Würm
22.000 ans	Vatnsnheidi	Datation par le rapport isotopique de Th. Bouclier picritique. Pas de Réchauffement en pleine glacier sur la péninsule de Reykjanes	période glaciaire
12.500 ans	Klif	Datation par isochrone interne. Pas de glacier sur l'île d'Heimaey. Niveau de la mer 200 m au dessus du niveau actuel.	Fin de la glaciation ou période de réchauffement
11.000 ans	Fossvogur	Sédiments stratifiquement plus jeunes qu'Árbæjarhraun. Datation ^{14}C	Fin de la glaciation de Würm

Tableau III.1.4.a : Récapitulatif des différentes « phases » de glaciation/déglaciations, contraintes par les âges déterminés par les déséquilibres radioactifs durant cette thèse. Les strates sédimentaires n'ont pas été étudiées dans cette thèse et leur description ainsi que les âges déterminés par ^{14}C sont explicitées dans le texte.

Chapitre III - Partie B

**Traçage des sources magmatiques. Echelle de temps
des transferts de magmas**

La Cordillère des Andes

Les zones de subduction sont l'endroit privilégié du globe terrestre, sur près de 50.000 km de longueur, pour les transferts géochimiques entre un grand nombre de réservoirs. La subduction de la plaque océanique et des sédiments qui la couvrent, sous la lithosphère continentale, met en relation des matériaux provenant des réservoirs internes avec des matériaux superficiels. Ainsi des réservoirs aussi divers que la lithosphère, l'asthénosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère vont pouvoir subir des échanges grâce à ce contexte géodynamique particulier. La croûte océanique, formée au niveau des dorsales, couverte de sédiments va retourner, sédiments compris (Von Huene et Scholl, 1991 ; Rea et Ruff, 1996) dans le manteau et permettre à celui-ci de s'enrichir à nouveau d'éléments provenant de la croûte continentale (sédiments terrigènes (Hay, 1998)), de l'océan (enrichissement, par ce biais, du manteau en eau cf. par exemple Ito et al., 1983 ; Iwamori et al., 2004 et en éléments légers cf. par exemple Busigny et al., 2003 ou Brenan, 1998) et bien sur de la croûte océanique elle-même, permettant de refermer la boucle de sa formation à sa destruction (par exemple Plank et Langmuir, 1998). De plus, si les réservoirs externes, perdent une partie de leurs constituants au profit du manteau au niveau des zones de subduction, induisant certainement une hétérogénéité de celui-ci (Hoffman, 1998), ils en récupèrent une partie, que ce soit par la formation des magmas à ce niveau, qui vont s'ajouter à la masse de croûte continentale, ou par le dégazage d'éléments volatils au niveau du volcanisme qui vont rejoindre l'atmosphère (Marty et Tolstikjin, 1998).

Un autre phénomène important en relation avec les zones de subduction est la formation d'un magmatisme particulier dont les produits, les magmas d'arc (nom du à la forme en croissant des arcs volcaniques sus-jacents aux zones de subduction à cause des propriétés physiques intrinsèques au plongement d'une plaque sous une autre), ou magmas des séries calco-alcalines, ont des compositions géochimiques moyennes assez proches de la croûte continentale actuelle moyenne (Taylor et McLennan, 1985). Cette caractéristique particulière permet d'appréhender la formation de la croûte continentale actuelle par extraction à partir du manteau terrestre au niveau des zones de subduction (Taylor et McLennan, 1995).

Comprendre les processus qui opèrent les transferts dans les zones de subduction et contraindre les temps caractéristiques de ceux-ci est essentiel dans l'appréhension des grands cycles des éléments à l'échelle de la planète, mais également dans l'étude des facteurs qui vont contrôler les éruptions des volcans d'arc, souvent très explosives.

III.B.1 – Les sources du volcanisme d’arc

Si l’on étudie les laves d’arcs du point de vue des éléments majeurs on s’aperçoit, un enrichissement en silice mis à part, que ces laves sont très proches des MORB, basaltes créés par fusion partielle du manteau supérieur au niveau des rides océaniques (Plank et Langmuir, 1988). Ainsi, la source principale de ces laves particulières semble être le coin de manteau, partie du manteau supérieur coincée entre la plaque océanique, souvent couverte de sédiments, plongeante et la croûte sus-jacente, océanique ou continentale selon le contexte. C’est en se penchant plus en détail sur les éléments en traces que les principales différences entre ces deux types de laves vont apparaître. On peut résumer les principales différences entre ces laves par les caractéristiques suivantes :

- Les laves d’arc présentent un enrichissement en éléments alcalins et alcalino-terreux (K, Sr, Ba, Rb) (qu’on trouve aussi sous le nom de LILE pour Large Ion Lithophile Element) (figure III.B.1.b).
- Les Terres Rares sont très fractionnées dans les laves de la série calco-alcaline (figure III.B.1.a), les terres rares légères (LREE pour Light Rare Earth Element) étant enrichies par rapport aux terres rares lourdes (HREE pour Heavy Rare Earth Element).
- Les éléments à faible rayon ionique et forte valence (HFSE pour High Field Strength Element) tels que le Ti, Nb ou le Zr sont au contraire appauvris.

A partir de ces observations et des expérimentations pétrologiques, le magmatisme aux zones de subduction a généralement été considéré comme le résultat de la fusion partielle du coin de manteau, sous l’effet de la baisse de son point de fusion par l’ajout de fluides provenant de la plaque subduite (Ringwood, 1974 ; Tatsumi, 1986, 1989 ; Schmidt et Poli, 1998). Ces fluides, selon les modèles les plus récents (Schmidt et Poli, 1998), peuvent se libérer progressivement le long de la plaque, au gré des réactions de déshydratation des minéraux hydratés, formés grâce à l’interaction de la plaque océanique et des sédiments qui la couvrent avec l’eau de mer. Une fois ces fluides libérés ils vont intégrer la couche de manteau juste sus-jacent à la plaque et l’hydrater puis un phénomène d’hydrofracturation prend place, lorsque la pression de fluides est assez grande, ce qui permet à ces fluides de remonter dans le coin de manteau vers la région source des magmas (Davies, 1999).

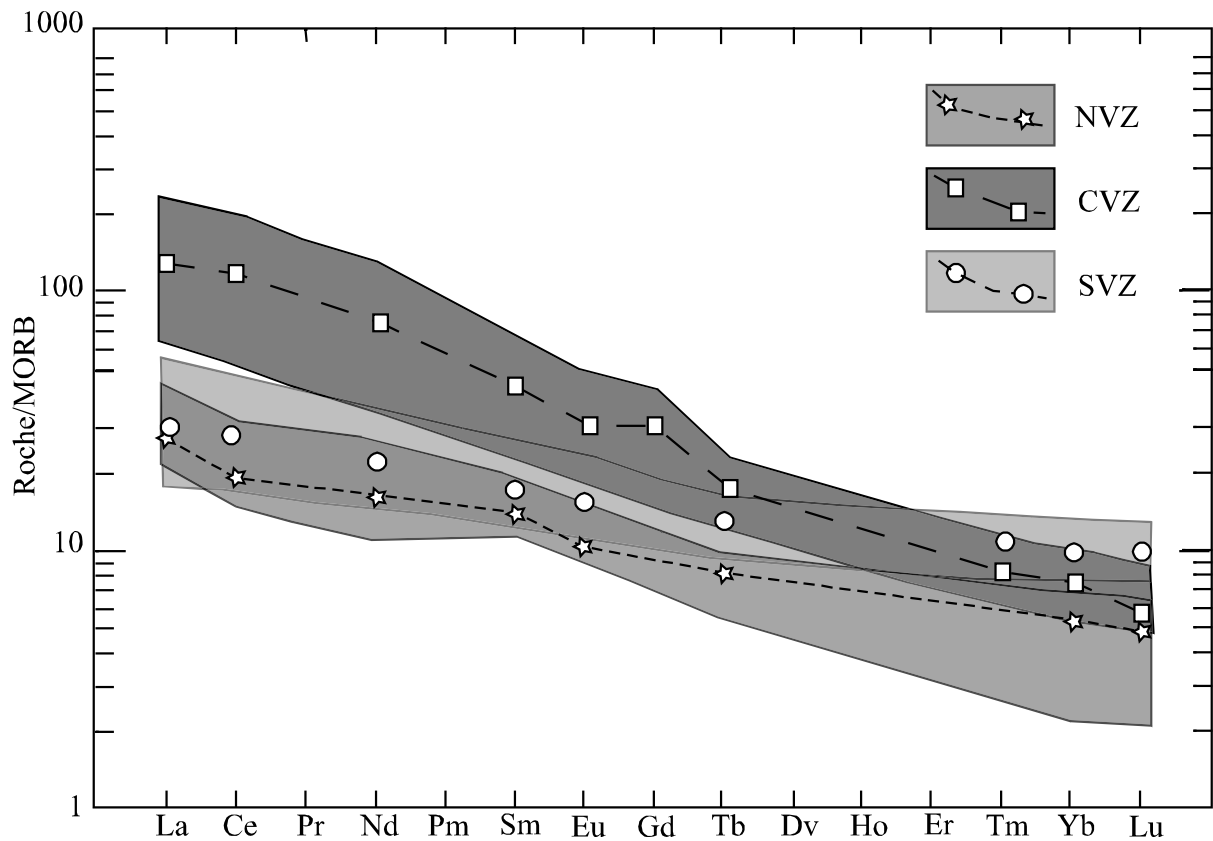


Figure III.B.1.a : Spectre des terres rares pour des laves de l'arc andin. NVZ pour Northern Volcanic Zone (cf. II.B.2.4), CVZ pour Central Volcanic Zone (cf. III.B.2.3) et SVZ pour Southern Volcanic Zone (cf. III.B.2.2). Les données proviennent de Thorpe et al. 1984 (NVZ) Deruelle, 1982 ; Thorpe et al., 1984 (CVZ) Hickey et al., 1986; Deruelle, 1982; López-Escobar et al. 1981 (SVZ)

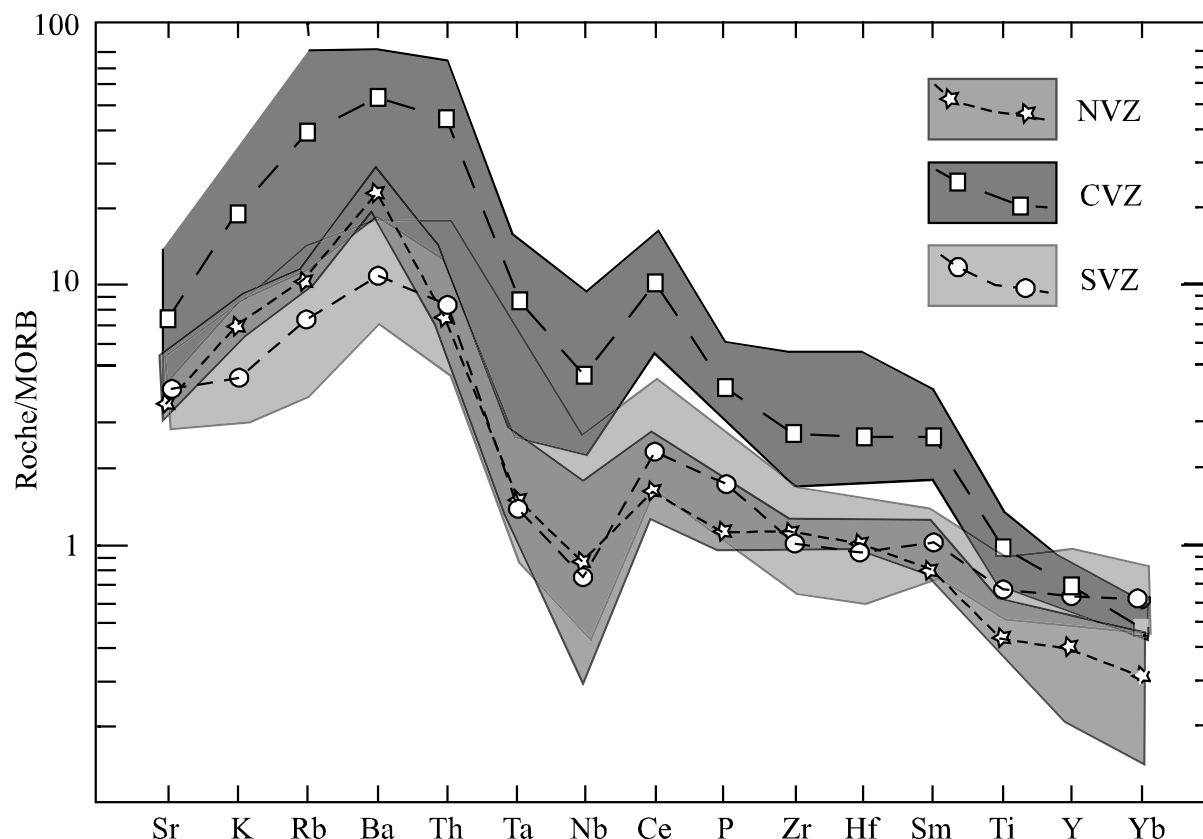


Figure III.B.1.a : Variations des éléments en traces normalisés par rapport aux MORB pour des laves calco-alcalines de l'arc andin. Zones considérées identiques à la figure III.B.1.a. Les données proviennent de Thorpe et al., 1984 (NVZ) Deruelle, 1982 ; Thorpe et al., 1984 (CVZ) ; Hickey et al., 1986 ; Deruelle, 1982 ; López-Escobar et al., 1981 (SVZ). MORB d'après Hofmann (1988)

III.B.1.1 – La participation des fluides

Les fluides présents dans les zones de subduction lors de la déshydratation de la plaque sont complexes, que ce soit au niveau de leur composition autant que de leurs propriétés physiques (voir Manning, 2004 et références liées). L'eau pénètre dans l'intégralité de la croûte par des failles présentes en particulier lors de la création de la courbure de la plaque à l'entrée du fossé de subduction (Ranero et al., 2003 ; Ranero et Sallarès, 2004). Le coin de manteau va se voir profondément modifié par l'action de ces fluides relâchés après l'entrée en subduction (Van Keken, 2003).

La signature de ces fluides dans les laves d'arc se trouve dans les rapports particulièrement élevés entre les LILE et les HFSE mesurés. Le rapport Ba/Th peut être un exemple de ces rapports « enrichis » dans les laves (Th pouvant être assimilé à un HFSE). En

effet, ce sont les expérimentations sur le partage de ces éléments entre la croûte et les fluides qui conduisent à cette conclusion (Brenan, 1995 ; Keppler, 1996). Dans le cas des déséquilibres radioactifs des séries de l'uranium, cette participation des fluides dans la fusion partielle du manteau se traduit par des excès de ^{238}U (Gill, 1981 ; Allegre et Condomines, 1982 et review de Turner et al., 2003) et ^{226}Ra (Condomines et al., 1988 ; Rubin et al., 1989 ; Gill et Williams, 1990 ; Chabaux et al., 1999 ; Turner et al., 2001 ; Dosseto et al., 2003) par rapport à ^{230}Th . Cela est dû à une plus grande mobilité dans les fluides de l'uranium (de par son état d'oxydation différent dans les fluides, le U^{6+} , que l'on trouve en milieu oxydant, comme lors de la subduction, est soluble dans les fluides alors que le U^{4+} ne l'est pas) et du radium (dont Ba est un analogue en ce qui concerne les comportements géochimiques (Blundy et Wood, 2003)) alors que le thorium est considéré comme étant immobile (Brenan, 1995 ; Keppler, 1996 ; Bailey et Ragnarsdottir, 1994). De plus les rapports U/Th les plus élevés sont mesurés dans les laves les plus pauvres en Th (Gill et Williams, 1990 ; McDermott et Hawkesworth, 1991 ; Condomines et Sigmarsson, 1993 ; Hawkesworth et al., 1997) et les excès de ^{238}U corréler avec les teneurs en éléments mobiles dans les fluides, voire avec l'eau (Stolper et Newman, 1994) et ^{10}Be (Sigmarsson et al., 1990).

Plusieurs modèles de déshydratation et de fusion ont vu le jour pour expliquer les déséquilibres radioactifs des éléments des séries de l'uranium observés dans les laves d'arcs.

Le modèle de Regelous et al. (1997) implique que le manteau s'hydrate progressivement en suivant la plaque plongeante au fur et à mesure de la déshydratation de celle-ci pendant une période de 2 à 3 millions d'années. A une certaine profondeur les minéraux hydratés créés dans le manteau ne sont plus stables et vont libérer les fluides qu'ils contiennent. Le minéral principalement évoqué est l'amphibole. La fusion partielle du coin de manteau commence immédiatement après l'addition de ces fluides qui atteignent des régions plus profondes du manteau grâce à l'hydrofracturation (Davies, 1999). Les laves n'enregistrent donc que le dernier épisode de déshydratation du manteau correspondant à la déstabilisation des amphiboles (Regelous et al., 1997). Pour ce modèle, le problème est de réconcilier l'observation de rapports $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}) > 1$ et de forts rapports Ba/Th dans les laves d'arc, qui impliquent que Ra-Ba soient plus compatibles que le Th dans le fluide que dans l'amphibole. Or il semble que les coefficients de partage de ces éléments soient comparables entre l'amphibole et le fluide (Brenan, 1995 donne $D_{\text{amphibole/fluideBa}} = 0,51$ et $D_{\text{amphibole/fluideTh}} = 0,93$) ce qui ne conduirait pas à des excès de $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ ni à des rapports Ba/Th élevés.

Le modèle de fusion par flux continu (flux melting) correspond à une déshydratation continue de la plaque, s'approchant en cela des modèles de déshydratation dérivant des approches expérimentales (Schmidt et Poli, 1998). Le manteau métasomatisé évoluant au fur et à mesure de l'ajout de fluide, ayant lui même évolué en système clos, dans la plaque et les sédiments qui la couvrent (Thomas et al., 2002 ; Yokoyama et al., 2003 ; Dosseto et al., 2003). Cette évolution continue jusqu'à ce que la pression de fluides à l'interface plaque-manteau soit suffisante et que les pores soient interconnectés par un phénomène d'hydrofracturation (Davies, 1999) qui permet aux fluides aqueux d'atteindre une zone plus « profonde » du coin de manteau et d'initier la fusion partielle.

Ce modèle implique que les apports d'U et Ra sont contrôlés à la fois directement par les apports de la plaque et les concentrations dans le coin de manteau mais aussi par la désintégration des éléments des chaînes de l'uranium, du ^{226}Ra étant en permanence créé par la disparition radioactive de ^{230}Th alors que le budget d'uranium ne varie pas dans cette échelle de temps. De cette manière le rapport ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) nous renseigne sur le dernier ajout de fluide, consécutif à la déstabilisation des minéraux hydratés, à la zone de fusion alors que le rapport ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) intègre la totalité du temps de ce processus (Sigmarsson et al., 2002).

Même si ce modèle colle au plus près des résultats des expériences de pétrologie il pose tout de même le problème de savoir si, oui ou non, du Th est mobilisé dans les fluides. En effet les résultats de l'application des modèles sur des arcs différents (Costa-Rica et Nicaragua cf. Thomas et al., 2002) ne permet pas de reproduire les observations sur les déséquilibres à moins que du Th et du Pa, qui est considéré comme parfaitement immobile par rapport aux fluides (Pa est considéré comme un analogue chimique au Nb cf. Brenan, 1995 ; Keppler, 1996) soient mobilisés dans les fluides. Ces modèles sont certainement améliorables et ne sont qu'à un stade « primitif » de leur développement et permettront peut être, finalement, d'expliquer au mieux les résultats sur les arcs, cependant nous pouvons réfléchir sur les résultats qu'ils apportent du point de vue de la mobilité du Th. Le thorium est considéré comme immobile (Brenan, 1995 ; Keppler, 1996) mais une déshydratation très poussée de la plaque peut permettre, au final, une mobilisation partielle du thorium, suffisante pour qu'une contribution en cet élément parvienne à la zone de fusion partielle du coin de manteau. Au regard des résultats sur des séries distinctes dans le temps mais liées génétiquement du volcan Miyakejima (Yokoyama et al., 2003) cette contribution de l'apport des fluides dans le budget global du thorium peut être envisagée. Cet apport de thorium est également envisageable grâce à la participation, même faible, de sédiments par des fluides

aqueux ou des liquides issus de fusion partielle de ces sédiments (Elliott et al., 1997). Il est probable que les liquides des zones de subduction soient intermédiaires entre ces deux extrêmes (aqueux et « siliceux ») et le transport de Th dans ces fluides n'est pas inconcevable, même si la quantité est certainement assez peu importante. Cet apport de Th par les fluides remet cependant en cause les modèles de datation de l'apport de fluide dans la source des magmas, du fait que la pente de la droite, dans le diagramme isochrone (pour rappel ce diagramme représente $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ en fonction de $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$), d'apport de ces fluides ne soit pas nulle et que, de ce fait, la référence du temps 0 ne soit pas connue (la pente étant dépendante de la composition isotopique en thorium $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ des fluides impliqués). Des âges ou temps de transfert relatifs pourraient ainsi toujours être calculés mais il serait impossible de calculer des âges absolus sans connaître la source et pouvoir discriminer entre le Th provenant des fluides et celui provenant du manteau. La plupart du temps, en première approximation, on peut cependant faire l'hypothèse que le fluide contient peu de Th.

Certains auteurs, en se basant sur le système ^{235}U - ^{231}Pa (Bourdon et al., 1999) en comparaison de ^{238}U - ^{230}Th , où Pa est supposé être totalement immobile, suggèrent qu'il est peu probable que le fluide contienne du Th. Cela signifierait que l'uranium et le radium sont découplés et n'interviennent pas au même moment dans la genèse des laves d'arc. En effet, si la pente dans les diagrammes isochrones (pour le système de l'U) représente l'âge de l'addition d'un fluide ne contenant pas de Th dans la source des magmas (voir I.4.2), cet âge est le plus souvent supérieur à 8.000 ans ce qui est incompatible avec la conservation d'un déséquilibre ^{226}Ra - ^{230}Th pourtant observé. Le dernier modèle est basé principalement sur ce paradoxe des déséquilibres, et découple l'apport d'U et de Ra lors de l'injection des fluides. Ce modèle, développé par Turner et collaborateurs (2000), fait intervenir deux stades lors du transfert des fluides de la plaque subduite vers le coin de manteau, l'uranium étant totalement lessivé lors de la première injection qui voit aussi partir le Ra. Cependant, par la désintégration radioactive du ^{230}Th resté dans la plaque, du ^{226}Ra est créé à nouveau et peut être disponible lors d'un deuxième stade de déshydratation alors qu'il n'y a plus d'uranium ou assez peu pour que le rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ intègre le temps passé depuis le premier stade de la déshydratation. Il devient cependant difficile, avec ce style de modèle, d'expliquer les corrélations observées entre $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ et $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ dans les laves des Antilles (Chabaux et al., 1999) ou bien celles de la Southern Volcanic Zone du Chili (SVZ) comme nous le verrons dans cette thèse et dans un article lié à nos résultats en annexe (Sigmarsson et al., 2002). Les corrélations qui existent dans les laves de la SVZ entre $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ et $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$

(Sigmarsson et al., 1990) et $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ avec ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) (cf. article en annexe), le ^{10}Be étant un isotope cosmogénique créé lors de la collision de protons d'origine cosmique avec des particules d'oxygène ou d'azote dans la haute atmosphère, sont également très difficiles à expliquer par ce modèle.

Ce phénomène de spallation, responsable de la création de ^{10}Be , peut se retrouver également à la surface de la Terre mais le taux de production, dans ces conditions, est très faible. Dans tous les cas c'est un processus exogène et en aucun endogène, qui permet donc de tracer les sources superficielles impliquées dans des processus endogènes. La période de demi-vie du ^{10}Be est trop courte ($1,5 \cdot 10^6$ ans) pour que cet isotope soit recyclé dans le manteau. Sa présence dans les laves d'arc est donc exclusivement due à la participation de sédiments couvrant la croûte océanique subduite (Morris et al., 1990) de manière directe (fusion partielle de sédiments) ou indirecte (fluide mobilisant le Be et l'injectant dans le coin de manteau). La corrélation entre $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ et ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) suggère que le processus responsable de leur présence dans les laves d'arc est le même. Sachant que le Be est un élément relativement immobile (Brenan, 1995 ; Keppler, 1996) et que les fluides impliqués dans la fusion partielle du manteau peuvent avoir quitté la croûte océanique, dans une proportion de l'ordre de 95% du total des fluides (Ishikawa et Nakamura, 1994) ce qui va lessiver la couche de sédiments au dessus de cette plaque, il est peu probable que cet élément soit mobilisé avec l'intégralité de l'uranium dans un stade précoce de déshydratation comme le suggèrent Turner et al. (2000) mais plutôt au fur et à mesure de la déshydratation, comme dans le modèle de « flux-melting ».

III.B.1.2 – La fusion partielle de la croûte océanique plongeante

Comme nous l'avons vu précédemment les sources possibles du magmatisme d'arc sont le coin de manteau, les fluides provenant des sédiments et de la plaque plongeante, les sédiments eux-même, la croûte continentale ou encore la croûte océanique. La participation de cette dernière par le biais d'un liquide silicaté est difficilement détectable. Cependant l'existence d'un type particulier de roches en contexte d'arc, appelées adakites, considérées le plus souvent comme des produits de la fusion partielle de la croûte océanique permet de soupçonner cette participation, directe ou en tant qu'agent de métasomatisme (Samaniego et al., 2002 et 2005 ; Rapp et al., 1991 ; Widom et al., 2003). Les adakites sont récurrentes dans bon nombre de provinces volcaniques sur le globe : Aléoutiennes (Kay, 1978), Kamtchatka (Kepezhinkas et al., 1996), Amérique centrale (Defant et Drummond, 1990), Philippines (Sajona et al., 1994), Andes australes (Stern, 1984), Northern Volcanic Zone (Hörmann et Pichler, 1982). Ces roches sont le plus souvent associées à des subductions jeunes, de plaque âgées de moins de 25 Ma (Defant et Drummond, 1990). C'est par le biais de l'étude des compositions particulières de ces roches et des expérimentations pétrologiques pour contraindre leur formation, que la fusion partielle de croûte océanique à été souvent suggérée comme étant une source probable, et ce même si des modèles annexes ont été proposés, comme la fusion partielle de basalte sous plaqué à la croûte continentale (Atherton et Petford, 1993) ou même la fusion partielle du coin de manteau refertilisé (Kamber et al, 2002).

Les adakites ont été l'objet de nombreuses études, particulièrement depuis qu'elles sont considérées comme des analogues modernes aux TTG (Tonalite-Trondjhemites-Granodiorites) Archéennes (cf. Martin, 1999 et références liées). Ces roches particulières de la série calco-alcaline représentent une suite de termes intermédiaires (andésites) à acides (jusqu'aux rhyolites) sans occurrence de termes basaltiques (toujours $\text{SiO}_2 > 56\%$). Même si une adakite ne peut être reconnue pétrographiquement elles contiennent majoritairement des phénocristaux de plagioclase, hornblende et biotite. Les pyroxènes y sont assez rares et les minéraux accessoires tels qu'apatite, zircon, sphène ou titano-magnétite y sont relativement abondants. Les teneurs élevées en Na_2O et Al_2O_3 ($>15\%$) ainsi que des concentrations généralement importantes en Sr et la rareté d'observation d'une anomalie négative en europium amènent à la conclusion que le résidu de formation de ces roches (restite de fusion ou cumulat) contient peu ou pas de plagioclase. Les teneurs en Ni, Cr et MgO sont souvent plus grandes que dans les laves « normales » de la série calco-alcaline et les teneurs en Y et

HREE plus faibles. Les rapports Sr/Y ainsi que La/Yb (reflétant le fractionnement des terres rares) élevés traduisent un fractionnement de grenat important, voire de rutile (Drummond et Defant, 1990 ; Kay, 1978 ; Rapp et al., 1991 ; Sen et Dunn, 1994). Les compositions isotopiques des traceurs traditionnels sont comparables à celles des MORB (Malhburg Kay et al., 1993) avec par exemple $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd} > 0,5129$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7030$. Aucun de ces paramètres isolé ne permet de choisir entre les différents modèles, même si les expérimentations pétrologiques parviennent assez bien à reproduire ce genre de liquide.

La formation de ces roches est en effet le plus souvent considérée comme étant due à une fusion de 10 à 40% (Rapp, 1991) par déshydratation (Beard and Lofgren, 1991) de metabasaltés ou d'amphibolites (Wolf et Wyllie, 1994). La gamme de pression et température la plus fréquemment évoquée pour la genèse des adakites est de 8 à 30 kbars pour 700 à 1150°C, et plus certainement 850-900°C à 10 kbars pour préserver le grenat et l'amphibole dans le résidu. Ces conditions ne seraient possibles que pour des sommets de croûtes océaniques très jeunes (moins de 5 Ma (Peacock et al., 1994)), ce qui va à l'encontre des observations faites puisque les adakites sont observées sur des segments de subduction de plaque jeune mais tout de même plus ancienne que cette limite (< 25 Ma le plus souvent). Prouteau et collaborateurs (1999), sur la base de mesures de la fugacité d'oxygène, ont suggéré la présence d'une quantité importante d'eau qui n'est pas prise en compte lors de la simulation numérique de Peacock (1994) et qui doit cependant faire varier les paramètres physiques de la subduction, rendant certainement possible la fusion partielle de la croûte océanique plus vieille que 5 Ma. Ces modèles ont des implications importantes sur la détermination des conditions de pression et de température lors de la formation de la croûte archéenne puisqu'ils permettent de contraindre celle-ci en considérant les adakites comme des parfaits analogues actuelles de ces roches (Martin, 1986, 1999). De plus le modèle de Peacock (1994) considère que la chaleur produite par les contraintes est négligeable alors que des modèles plus récents (Green et Harry, 1999) montrent que ces contraintes peuvent être importantes et apporter à la croûte un flux de chaleur suffisant pour qu'une croûte aussi ancienne que 60 millions d'années, dans le cas extrême, puisse fondre. Toutes ces conditions montrent que la fusion partielle du slab est tout à fait plausible dans des conditions déterminées, réalisées, par exemple, lors de la séparation de la plaque plongeante en plusieurs parties (Thorkelson et Breitsprecher, 2005).

III.B.1.3 – Les déséquilibres radioactifs comme critère de reconnaissance des sources

Une signature très contrastée permet de caractériser les laves générées par la fusion de la plaque océanique plongeante par rapport à celles, plus fréquentes, générées par la fusion partielle du coin de manteau sous l'effet de l'ajout de fluides. En effet, les déséquilibres des séries de l'uranium montrent un comportement très différent selon le processus impliqué (figure III.B.1.3.a). La signature de l'ajout de fluides dans le cadre de la fusion partielle du coin de manteau est marquée par des excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th (Sigmarsson et al., 1990 par exemple). Quant à elle, la fusion partielle de la croûte en présence de grenat et de rutile semble créer des excès de ^{230}Th par rapport à ^{238}U (le Th étant considéré comme plus incompatible, dans ces conditions de fusion partielle en présence de grenat, que l'uranium cf. Sigmarsson, 1998). On peut voir le comportement comparé dans le diagramme isochrone ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) des laves de deux segments de l'arc Andin. Cette méthode de détermination de l'origine de la genèse des adakites a été appliquée aux laves adakitiques historiques d'un volcan d'Equateur, le Guagua Pichincha dans le chapitre III.B.3.4. Cette étude a permis de montrer que la fusion partielle de croûte océanique n'est pas le modèle le plus simple dans ce cas et qu'il faut interpréter la présence d'adakites avec le plus grand soin en évitant l'amalgame systématique entre la signature adakitique d'une lave et l'interprétation de sa source comme étant la fusion partielle de la plaque plongeante.

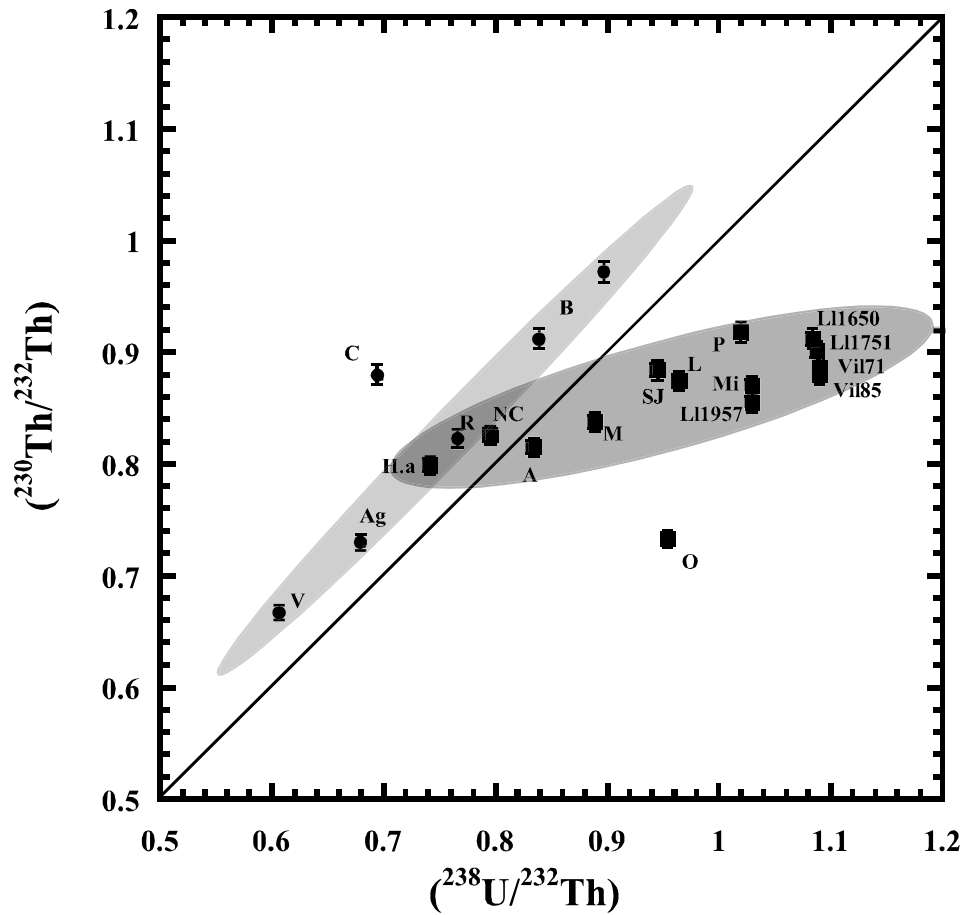


Figure III.B.1.3.a : Diagramme isochrone (modifié de Sigmarsson et al., 1998) pour les laves de la SVZ et la AVZ (voir III.B.2). Les initiales représentent C pour Cook, V pour Viedma, R pour Reclus, Ag pour Aguilera, B pour Burney, NC pour Nevados de Chillan, H.a pour Hudson terme acide, A pour Antuco, SJ pour San Jose, P pour Pucon, M pour Mocho, L pour Lonquimay, Mi pour Mirador, Ll pour Llaima, Vil pour Villarrica, Cu pour Cuya et O pour Osorno. La bissectrice des abscisse et ordonnée est l'équiligne.

III.B.2 – La cordillère des Andes : un laboratoire géant

La cordillère des Andes et l'arc volcanique andin, qui s'étendent sur plus de 7.000 km entre les latitudes 5°N et 55°S, représentent une marge continentale très active (on recense environ 200 centres volcaniques potentiellement actifs au Quaternaire) et très contrastée, où vont se côtoyer tous les volcanismes de marge active (figure III.B.2.a). Les Andes possèdent une grande variété pétrologique dans les laves quaternaires émises. Assez tôt de nombreuses études se sont attachées à expliquer ces variations pétrologiques, géochimiques ou isotopiques (par exemple James et al., 1976 ; Hawkesworth et al., 1979 ; Thorpe et al., 1982 ; Harmon et al., 1984). Les processus de genèse et la variété des sources invoqués pour expliquer la diversité des laves représentées tout au long de l'arc tels que : fusion partielle du manteau métasomatisé, fusion partielle de croûte continentale ou océanique, processus d'AFC (assimilation – cristallisation fractionnée) contamination (MASH) (Hildreth et Moorbath, 1988) couvrent toute la gamme possible des hypothèses pétrogenétiques envisageables en contexte de marge continentale active.

Cet arc volcanique est le résultat de la subduction des plaques océaniques Nazca et Antarctique sous la plaque continentale sud-Américaine. La plaque Nazca possède un angle de plongement assez constant de 25° à la profondeur de 100 km sur toute la longueur de la subduction mais son âge est assez variable allant de 60 Ma sous la CVZ à moins de 15 Ma sous la partie la plus au sud de la SVZ. L'âge de la plaque Antarctique varie de 12 Ma au sud du point triple du Chili jusqu'à 24 Ma au maximum, passant même par 0 au niveau de la ride du Chili.

Cette chaîne volcanique est divisée en quatre segments actifs séparés par des zones dépourvues d'activité volcanique depuis le début du Quaternaire (Thorpe, 1984). Il semble que cette absence d'activité soit liée avec les paramètres physiques de la plaque océanique, en particulier avec l'âge de la plaque et l'angle de plongement plus faible de celle-ci à des profondeurs supérieures à 100 km (Barazinghi et Isacks, 1976 ; Van der Hilst et Mann, 1994). Les particularités des segments actifs sont détaillées dans les parties suivantes.

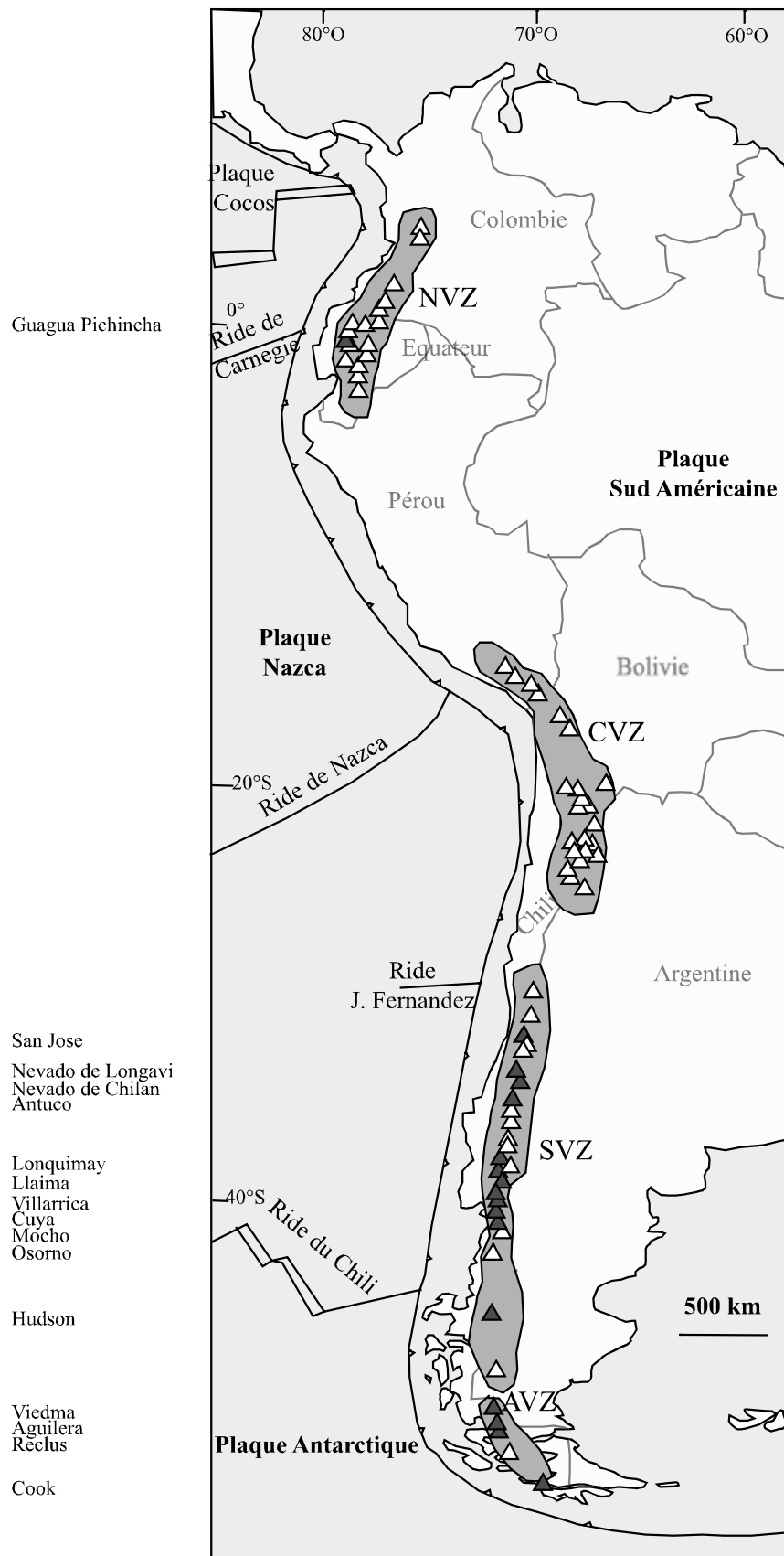


Figure III.B.2.a : Carte géodynamique d'Amérique du sud (modifiée d'après Stern, 2004). Les volcans de l'étude, dont les noms sont à gauche de la carte, sont les triangles plus sombres.

III.B.2.1 – La zone volcanique australe

L'Austral Volcanic Zone (AVZ), au sud du point triple du Chili, traversant la Patagonie et la Terre de Feu, s'étend entre les latitudes 48°S et 54°S. Cette zone comprend cinq strato-volcans recensés. C'est la seule des quatre zones dont l'activité soit liée à la subduction de la jeune plaque Antarctique (moins de 12 Ma), à la vitesse de 2cm.an⁻¹. La croûte est assez peu épaisse sous ce segment et le plus souvent inférieure à 35 km (Lowrie and Hey, 1981). Il découle de ce contexte un volcanisme à tendance adakitique (Stern et Killian, 1996) dont les caractéristiques, du point de vue des déséquilibres radioactifs des séries de l'uranium (Sigmarsson et al., 1998) et en particulier le système ²²⁶Ra-²³⁰Th seront détaillés dans le chapitre III.B.3 et dans l'article intitulé « Origin of ²²⁶Ra-²³⁰Th disequilibria in arc lavas from southern Chile and implications for magma transfer time » par O. Sigmarsson, J. Chmeleff, J.D. Morris et L. Lopez-Escobar en annexe de cette thèse.

III.B.2.2 – La zone volcanique sud

Plus au nord, couvrant la partie centrale du Chili, on trouve la Southern Volcanic Zone (SVZ) qui s'étend de 33°S à 46°S (figure III.B.2.2.a). Elle est délimitée au Nord par la subduction de la ride de Juan Fernandez. On trouve sur cette zone une soixantaine de volcans potentiellement actifs reposant sur une croûte continentale assez fine (entre 35 et 40 km en moyenne, au nord, au delà de 35°N la croûte est plus épaisse et peut atteindre 60km). Les laves émises (des basaltes aux rhyolites) sont supposées provenir de la fusion partielle du coin de manteau sous l'effet d'une baisse du solidus grâce à l'ajout de fluides provenant de la plaque plongeante. Sigmarsson et collaborateurs (1990) avaient déjà montré que les excès en ²³⁸U par rapport à ²³⁰Th étaient généralisés à l'échelle de cet arc et que ces excès corrélaient avec le rapport ¹⁰Be/⁹Be, nous montrerons que ces excès sont également corrélés avec des excès de ²²⁶Ra par rapport ²³⁰Th (partie III.B.3 et Sigmarsson et al., 2002 en annexe).

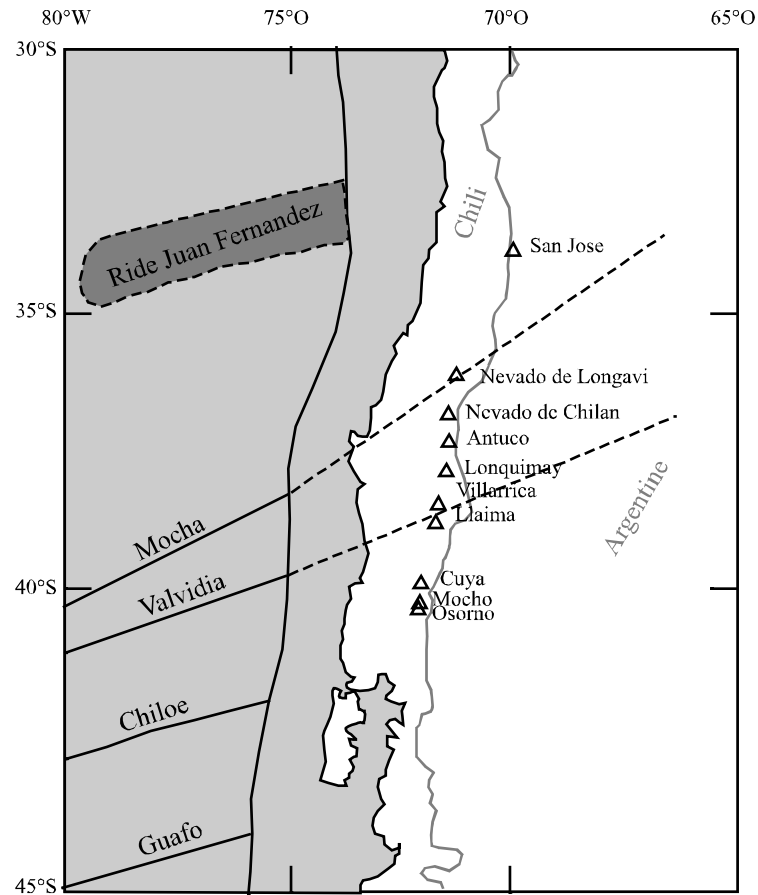


Figure III.2.2.a : Carte géodynamique de la zone volcanique sud modifiée d'après Rodriguez et al., (2005). Les traits pleins orientés est-ouest sont les zones de fractures. Les pointillés qui les prolongent représentent la projection de ces fractures sous le continent en fonction de l'angle de plongement de la plaque.

III.B.2.3 – La zone volcanique centrale

La Central Volcanic Zone (CVZ), quant à elle, couvre le nord du Chili, le Pérou et la Bolivie de 16°S à 28°S. On recense 44 volcans actifs sur cette partie de la Cordillère soumis à la subduction du segment de la plaque Nazca où la croûte océanique est la plus ancienne. La plaque océanique plonge sous la plaque Sud Américaine à la vitesse moyenne de 10 cm/an avec un angle assez prononcé de 30°. C'est ce segment qui repose sur la croûte continentale la plus épaisse (environ 70 km cf. Swenson et al. 2000). La contamination crustale y est évidemment plus intense que sur les autres segments de l'arc andin (Davidson et al., 1990 et 1991). Une étude des déséquilibres des séries de l'uranium d'un volcan de ce segment, le Parinacota, a révélé la signature particulière de la contamination crustale (Bourdon et al, 2000) pour ces traceurs. Ces auteurs ont modélisé un mélange de quatre composants (sédiments, fluides provenant du fluide, croûte continentale et coin de manteau) pour

caractériser les données en déséquilibres très disparates de ce volcan. Il s'avère que la proportion de la base de la croûte continentale pouvant intervenir dans la formation des laves du Parinacota peut être supérieure à 10%.

III.B.2.4 – La zone volcanique nord

Enfin la Northern Volcanic Zone (NVZ), tout au Nord, couvre la Colombie et l'Equateur de 5°N à 2°S. Très active avec ses 74 volcans actifs répartis dans deux chaînes parallèles (la chaîne ouest et la chaîne est), l'épaisseur de la croûte qu'elle recouvre est dans la moyenne de celle observée sur l'arc avec moins de 60 km (Feninger et Seguin, 1983). Les andésites et les dacites sont les roches les plus représentatives de ce segment. Les variations des rapports d'éléments traces observées dans les laves de ce segment ont été modélisées par Barragan et collaborateurs (1998). Il ressort de cette modélisation que ces variations peuvent être expliquées par des différences de taux de fusion du manteau sous l'arc, les magmas produits sous les volcans du front de l'arc étant générés par des taux de fusion plus élevés (15%) que ceux d'arrière arc (moins de 2%). Cet arc est également sujet à des émissions de laves à caractère adakitique. Plusieurs études (p.e Gutscher et al., 2000 ; Bourdon, 1999 ; Bourdon et al., 2002 ; Samaniego et al., 2002, Beate et al., 2001) ont démontré les caractères adakitiques de certaines laves émises sur ce segment et se sont focalisées sur l'entrée en subduction de la ride de Carnegie comme pouvant être responsable de la fusion partielle de la plaque océanique plongeante. La ride de Carnegie aurait pour effet de remonter la plaque et de changer la géométrie de la subduction en rendant cette plaque horizontale ce qui permettrait une fusion de la croûte océanique. Le débat est assez ouvert quant à cette interprétation de la présence d'adakites dans le volcanisme de la NVZ (Garrison et Davidson, 2003a et b ; Bourdon et al., 2003). Par exemple, Garrison et Davidson (2003), en regardant les variations de rapports d'éléments traceurs de la signature adakitique (Sr/Y) en fonction de la latitude sur l'ensemble de la NVZ ont montré que cette signature particulière ne corrélait pas avec le contexte géodynamique et surtout que la subduction horizontale proposée par Gutscher et al. (2000), basée sur un unique relevé sismique était, au mieux, peu probable.

Nous avons étudié des laves adakitiques historiques du volcan Guagua Pichincha dans le but de contraindre la formation des laves en désignant la source la plus probable et les processus responsables de la genèse de ces roches. Il ressort de l'étude du système ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra que la participation de fluides provenant de la plaque plongeante est probable et qu'elle augmente au cours du temps vers le présent. La genèse des adakites historiques du Guagua

Pichincha s'explique facilement par la fusion partielle du coin de manteau sous l'action de l'ajout de fluides aqueux (pour expliquer les déséquilibres observés) provenant de la plaque subduite et la cristallisation fractionnée à haute pression de grenat qui permet d'acquérir les caractères adakitiques. Tous les détails de cette étude peuvent être consultés partie dans la III.B.3.4.

Nous avons tenté de contraindre l'importance du contexte géodynamique de la subduction (âge de la plaque plongeante, épaisseur de la croûte continentale, angle de plongement, quantité de fluides etc.), les sources et les processus impliqués lors de la formation des magmas, ainsi que les temps de transfert de ces magmas en étudiant des éruptions ayant pris place dans différents segments de la cordillère des Andes par le biais des déséquilibres.

III.B.3 – Utilisation des déséquilibres radioactifs pour contraindre les sources, processus et les temps de transferts lors de la formation des laves de l'arc Andin.

Les travaux de Sigmarsson et al. (1990, 1998) sur les segments AVZ et SVZ ont montré que les déséquilibres des séries de l'U étaient un marqueur de la source en contexte de subduction. Dans un diagramme isochrone, ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), les adakites de la AVZ montrent des excès de ^{230}Th , se plaçant à gauche de l'équiligne, alors que les laves de la série calco-alcaline des volcans de la SVZ montrent des excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th , se plaçant à droite de l'équiligne (figure III.B.1.3.a). Comme nous l'avons vu précédemment cet excès d'U traduit un apport de fluide au coin de manteau, induisant la fusion partielle de celui-ci. Ces fluides proviennent de la plaque hydratée (croûte océanique et sédiments) comme le montre la corrélation entre les excès de ^{238}U et le rapport $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ (Sigmarsson et al., 1990). Le ^{10}Be étant un isotope cosmogénique, il ne peut provenir, dans les laves d'arc, que des sédiments. De plus, étant relativement immobile, il faut que la majorité (95%) des fluides aient quitté la plaque pour que le ^{10}Be soit mobilisé (Morris et al., 1990). Les excès de ^{230}Th traduisent, eux, la fusion partielle des metabasaltes de la plaque subduite en présence de grenat et de rutilé (cf. Sigmarsson et al., 1998).

Nous avons mesuré les déséquilibres des laves de ces études dans le système ^{226}Ra - ^{230}Th pour contraindre les temps de transferts des magmas depuis la source jusqu'à la surface. A ces volcans se sont ajoutés d'autres volcans de la SVZ et surtout des échantillons provenant de coulées différentes d'un même volcan (différents âges, différents degrés de

différenciation), pour tenter de déterminer s'il existe diverses échelles de variations et d'observation au travers des déséquilibres afin de mieux comprendre et appréhender la pétrogenèse des magmas. Les résultats de nos analyses sont présentés dans le tableau III.B.3.b et dans la figure III.B.3.a au coté des résultats des études précédentes.

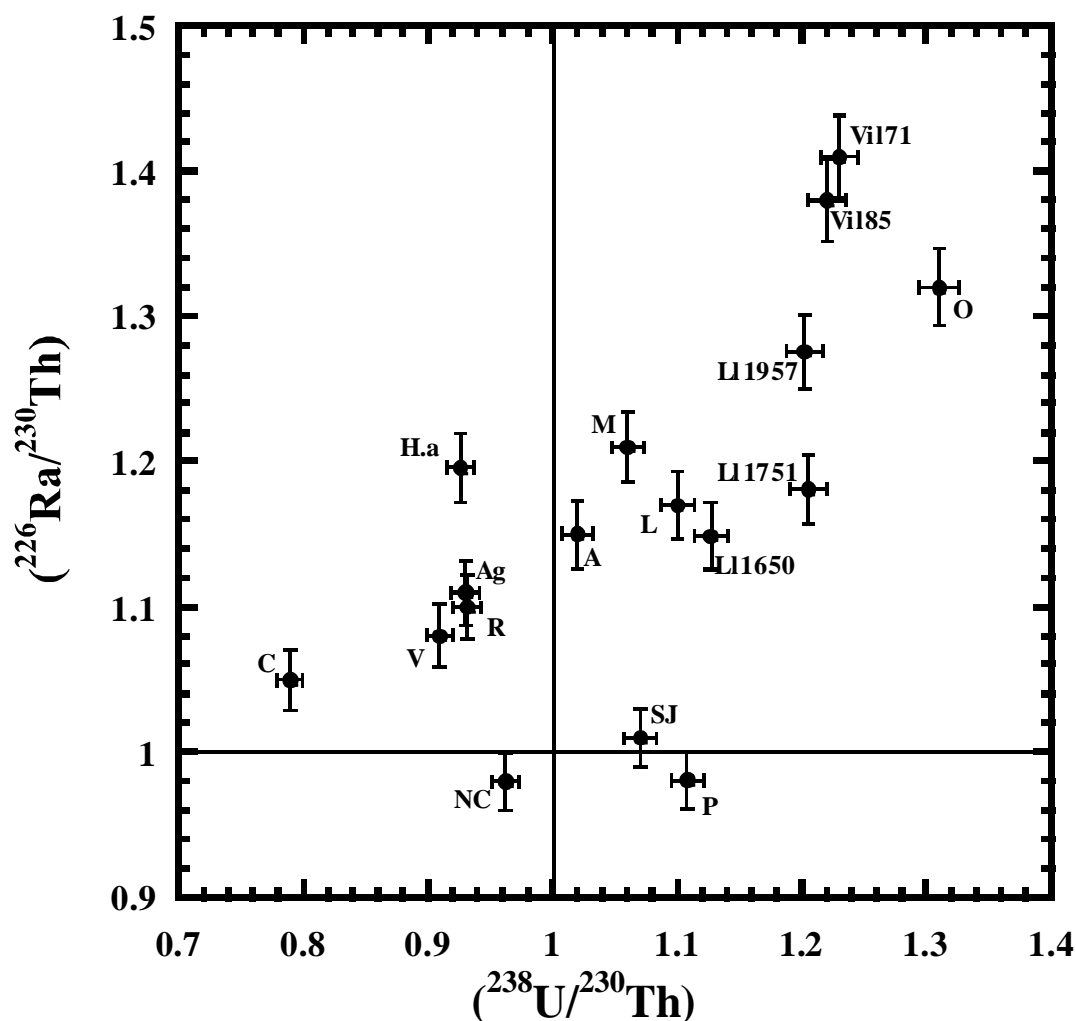


Figure III.B.3.a : Comparaison des déséquilibres radioactifs des laves des zones AVZ et SVZ dans les systèmes ^{226}Ra - ^{230}Th et ^{238}U - ^{230}Th (modifié de Sigmarsson et al., 2002 voir en annexe). Les abréviations signifient : C pour Cook, V pour Viedma, R pour Reclus, Ag pour Aguilera, NC pour Nevados de Chillan, H.a pour Hudson terme acide et b pour basique, A pour Antuco, SJ pour San Jose, P pour Pucon, M pour Mocho, L pour Lonquimay, Ll pour Llama, Vil pour Villarrica, Cu pour Cuya et O pour Osorno. Les droites horizontales et verticales d'ordonnée et d'abscisse 1, représentent l'équilibre séculaire pour les systèmes ^{226}Ra - ^{230}Th et ^{238}U - ^{230}Th , respectivement.

Zone d'étude	Volcan étudié	échantillon	date d'éruption	SiO ₂ %	La/Yb	Ba ppm	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	U ppm	Th ppm	Ra pg/g	(²³⁸ U/ ²³² Th)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	(²³⁸ U/ ²³⁰ Th)	(²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th)	(²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th) ₀	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)
Zone volcanique nord (NVZ)	Guagua Pichincha	GP-550	550	61,9	15,2	793	0,70401	1,27	3,59	0,358	1,08	0,832	1,30	1,05	1,09	1,00
		GP-920	920	63,0	17,3	812	0,70395	1,40	3,44	0,341	1,23	0,870	1,42	1,08	1,12	1,01
		GP-1660	1660	61,3	15,1	752	0,70400	1,31	3,25	0,350	1,22	0,885	1,38	1,09	1,11	1,01
		GP-1999	1999	62,6	14,5	796	0,70396	1,30	2,97			0,915				1,00
		GP-2000	2000	62,8	15,6	790	0,70394	1,30	2,97	0,383	1,33	0,914	1,45	1,26	1,26	1,00
	San Jose		19ème s.	62,5	19,1	555	0,70527		10,40	1,030		0,884	1,07	1,01		
Zone volcanique sud (SVZ)		LLLB01	Holocène	64,0	12,8	438	0,703983	0,519	1,80		0,875	0,900	0,972		1,01	1,01
		LL37	Holocène	64,2	11,6	431	0,703968	0,523	1,82		0,874	0,891	0,981		1,00	1,00
		LLINC01	Holocène	53,0	4,9	217	0,704015	0,310	1,01		0,936	0,882	1,061		1,00	1,00
		MDCP01	Holocène	53,8	7,2	248		0,244	0,77		0,965	0,952	1,013			
		POMEZ04	Holocène	64,7	21,0	509	0,704012	0,565	1,97		0,871	0,881	0,989		1,06	1,06
	Nevados de Chillan	LCBS01	Holocène	59,4		353	0,703986	0,293	1,12		0,804	0,872	0,922		1,01	1,01
			1934	65,6	7,0	531	0,70395		8,73	0,785		0,826	0,962	0,98	0,98	
		Antuco	1853	50,2	4,7	209	0,70379		1,46	0,152		0,815	1,02	1,15	1,16	
		Lonquimay	1989	58,5					2,76	0,315		0,874	1,10	1,17	1,17	
	Villarrica	Pucon	3800 BP	55,2	3,4	237 ¹	0,70398	0,597	1,78	0,177	1,02	0,918	1,11	0,98		
		Vil-71	1971	52,5	3,8	255	0,70404	0,452	1,24	0,216	1,09	0,886	1,23	1,41	1,41	
		Vil-85	1985	53,1	3,0	231	0,70403	0,458	1,29	0,215	1,09	0,880	1,22	1,38	1,38	
		Vil-04	2004	51,8	3,5	200 ¹		0,490	1,35		1,09					
		LL-1650	1650			228	0,703924	0,557	1,56	0,180	1,08	0,912	1,13	1,15	1,18	E.C.
LL-1751		1751			193	0,703931	0,408	1,14	0,134	1,09	0,901	1,21	1,18	1,20	E.C.	
Cuya	LL-1957	1957	51,8	4,04	203	0,703955	0,468	1,38	0,166	1,03	0,855	1,20	1,28	1,28	E.C.	
			52,0	3,1	176 ¹	0,70405	0,240	0,67		1,09	0,945	1,15	1,52	1,52		
	Mocho	1864	58,8	5,2	410	0,70410		2,98	0,336		0,838	1,06	1,21	1,22		
	Osorno	1834	53	3,2	148	0,70413		0,96	0,103		0,733	1,31	1,32	1,34		
	Hudson	Hud-Ponce	1991	61,9	9,5	778	0,704225	1,34	5,47	0,578	0,741	0,799	0,926	1,20	1,20	
		Hud-Coulée	1991	51,0	7,5	410	0,704337	0,700	2,85	0,330	0,745	0,803	0,927	1,21	1,21	
Zone volcanique australe (AVZ)	Viedma		Holocène	64,6	26,5		0,70511		7,61	0,609		0,667	0,909	1,08		
	Aguilera		Holocène	64,0	24,0		0,70493		11,00	0,990		0,730	0,93	1,11		
	Reclus		Holocène	65,8	21,0		0,70504		3,01	0,303		0,823	0,931	1,1		
	Cook		Holocène	60,0	12,0		0,70283		3,48	0,357		0,880	0,789	1,05		

Tableau III.B.3.b : Données sur le volcanisme des Andes utilisées dans ce chapitre. En gras les données acquises pendant la thèse suivant les méthodes décrites dans le chapitre II. Les valeurs indiquées sont le plus souvent la moyenne de dupliqués, les valeurs brutes peuvent être consultées en annexe de cette thèse. Sauf mention contraire les erreurs (2s) sont de 0,5% pour les teneurs en U et Th, 1% pour les rapports isotopiques de Th et les teneurs en Ba, 1,2% pour ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$), 1,5% pour Ra et ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), 10% pour les rapports d'éléments traces. La reproductibilité externe est de 10 ppm pour le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Erreurs de 5% pour le Ba des volcans de la SVZ, mesuré par XRF. Erreur de 5% pour le Ba portant l'indice 1 mesuré à Nancy par ICP-MS

Les données n'ayant pas été acquises durant cette thèse (qui ne sont pas en gras) proviennent de :

Sigmarsson et al. 1990, 1998 et 2002 pour les volcans : Viedma, Aguilera, Reclus, Burney, San Jose, Nevados de Chillan, Lonquimay, Antuco, Villarrica, Mocho, Osorno.

Carolina Rodriguez (communication personnelle) et Selles et al. (2004) pour le Nevado de Longavi

Naranjo et Stern (1998) pour Hudson

On remarque sur les figures III.B.3.a et III.B.3.d que trois échantillons sont indissociables de l'équilibre dans le système ^{226}Ra - ^{230}Th . Les laves des volcans Nevados de Chillan, San Jose et l'éruption Pucon du Villarrica sont à l'équilibre pour des raisons différentes. Le volcan San Jose repose sur la partie de la SVZ possédant la croûte continentale la plus épaisse (au nord de la projection de la fracture de Mocha sur le continent) et il est vraisemblable que ces andésites soient contaminées par celle-ci (Hildreth et Moorbath, 1988 ; Sigmarsson et al., 1990) comme en témoigne le rapport isotopique du Sr bien plus élevé que dans les autres laves du segment. Pour la dacite de Nevados de Chillan une explication possible est une résidence plus longue dans une chambre magmatique avec une cristallisation de plagioclase (pour qui le Ra est faiblement compatible et ce processus va, par conséquent, abaisser l'excès (s'il existait) de ^{226}Ra par rapport ^{230}Th (cf. Sigmarsson et al., 2002). Enfin pour Pucon, l'éruption datant de plus de 3.700 ans il est possible que le temps de transfert de la source vers la surface ait duré plus de 4.000 ans, temps suffisant pour que le système ^{226}Ra - ^{230}Th revienne à l'équilibre. Une autre possibilité pour expliquer le fait que l'éruption de Pucon soit à l'équilibre est la contribution, par contamination, de la croûte continentale. Le diagramme Th/U en fonction de Th peut nous renseigner sur cette possible contamination (figure III.B.3.c). Le fait qu'à la fois Th/U, Th, ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) soient plus élevés dans la lave de Pucon que dans les laves des éruptions de 1971, 1985 et 2004 (pas de rapport isotopique sur ce dernier cf. tableau III.B.3) et que cette lave soit également la seule à l'équilibre pour le système ^{226}Ra - ^{230}Th permet de soupçonner une contamination crustale. L'agent contaminant aurait un rapport isotopique ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) plus élevé ainsi qu'un rapport Th/U plus grand mais un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ identique aux autres laves de ce volcan. Ces paramètres sont cohérents avec un liquide issu de la fusion partielle de metabasalte du Villarrica. En effet les magmas formés sous ce volcan, ainsi que pour la plupart des volcans de la NVZ, montrent des excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th , signes de la participation de fluides lors de la fusion partielle (Sigmarsson et al., 1990). Ces liquides, en vieillissant, vont retourner à l'équilibre et former une « croûte » à l'équilibre dont le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) sera plus important que celui de la source mantellique. La fusion partielle de cette croûte créera un liquide différencié, dont le rapport Th/U sera élevé, qui pourra se mélanger au magma créé par fusion partielle du manteau et le contaminer (Sigmarsson et al., 1992). Il semble que cette hypothèse puisse être retenue en première approximation pour l'éruption Pucon du Villarrica.

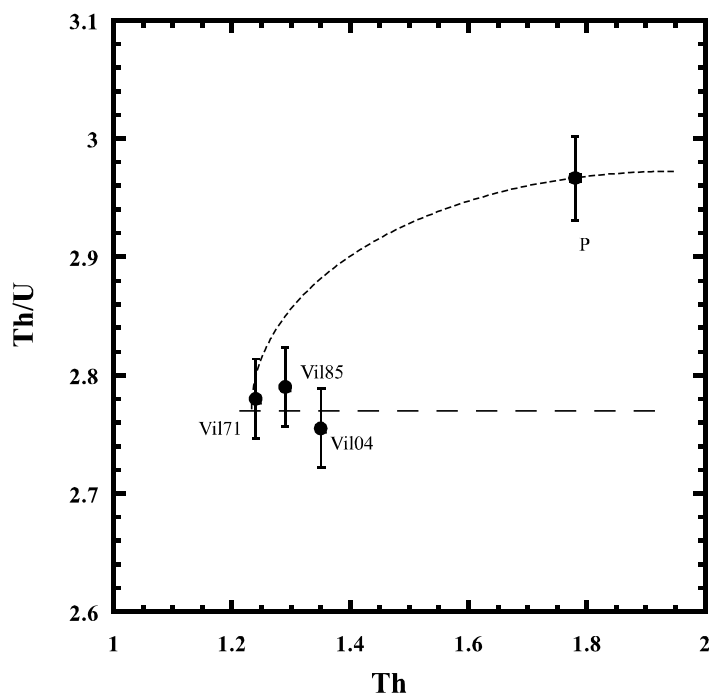


Figure III.B.3.c : Diagramme Th/U en fonction de Th. Le fait que Pucon montre à la fois un Th et un Th/U plus élevés que les autres laves analysées permet de faire l'hypothèse d'une contamination crustale schématisée par la courbe en pointillés serrés.

La constatation la plus importante qui résulte de l'étude des déséquilibres de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th en comparaison des déséquilibres dans le système ^{238}U - ^{230}Th est que la corrélation de l'expression de ces deux systèmes dans les laves des segments AVZ et SVZ est bonne (figure III.B.3.a) et en particulier pour les laves de la SVZ. Toutes les laves, mises à part celles qui sont à l'équilibre séculaire au regard du système ^{226}Ra - ^{230}Th , présentent des excès de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th ce qui correspond à une tendance positive dans le diagramme de la figure III.B.3.a. Cette tendance apporte des informations sur la source de ces déséquilibres. Cependant les excès de ^{226}Ra ne peuvent s'expliquer de la même manière suivant la zone étudiée.

Pour les laves de la AVZ le modèle de pétrogenèse proposé par Sigmarsson et al. (1998), sur la base des déficits en ^{238}U par rapport à ^{230}Th constatés, était une fusion partielle de la croûte océanique plongeante à concurrence de 20%. Ce résultat est tout à fait valable pour expliquer les excès de ^{226}Ra constatés dans ces laves par rapport à ^{230}Th en considérant le Ra comme plus incompatible que le Th, ce qui ressort de l'étude des MORB (voir Lundstrom 2003). Le Ra^{2+} est censé être plus incompatible que le Ba^{2+} car plus large (Shannon, 1976) et le coefficient de partage de Ba est considéré comme étant au moins dix fois plus faible que celui de Th (Lundstrom, 2000 ou Blundy et Wood, 2003) Les détails du

calcul montrant que l'excès de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th dans les laves de la AVZ proviennent bien de la fusion partielle de la plaque plongeante se trouvent dans l'annexe de cette thèse.

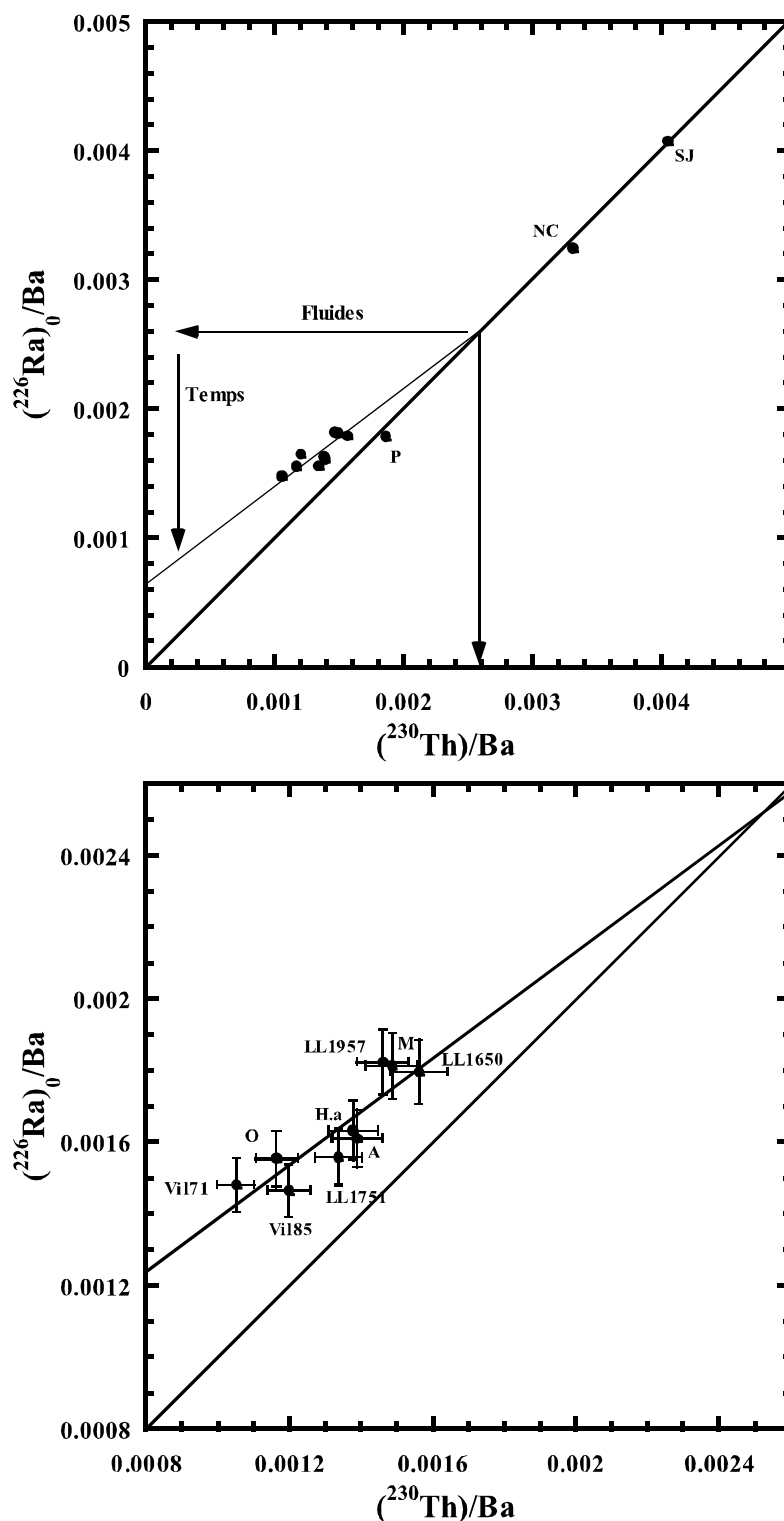


Figure III.B.3.d : Diagrammes isochrones dans le système ^{226}Ra - ^{230}Th pour les laves de la SVZ. Les abréviations sont les mêmes que pour la figure III.B.3.a. La droite de pente 1 est l'équiligne. Le diagramme du bas est un agrandissement de celui du haut sans les laves à l'équilibre.

En ce qui concerne les laves de la SVZ, les excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th étaient attribués à des injections de fluides riches en uranium dans le manteau, induisant la fusion partielle de celui-ci. La corrélation qui existe entre ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) et $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ (Sigmarsson et al., 1990), ne laisse pas de doute quant à l'origine de ces fluides qui doivent provenir de la plaque subduite et des sédiments qui la couvrent. Osorno peut être considéré comme différent des volcans de ce segment comme le montre son rapport isotopique de Th beaucoup plus bas que pour les laves moyennes de la SVZ (Sigmarsson et al., 1990). De même pour Hudson qui est le seul volcan de la SVZ dont les laves présentent à la fois un excès de ^{226}Ra et un déficit de ^{238}U par rapport à ^{230}Th . Sa position très au sud, dans un contexte géodynamique très particulier est certainement responsable en partie de cette signature différente. A la limite des zones AVZ et SVZ ce volcan est peut être le reflet de la transition entre les types de pétrogenèse différents dans ces deux contextes.

Pour le reste des volcans de la SVZ, nos résultats montrent clairement que le Ra, qui possède le même comportement que l'uranium vis à vis des fluides (Brenan, 1995 ; Keppler, 1996), est ajouté lors de la genèse des magmas par le même processus que l'ajout d'uranium et certainement en même temps. La corrélation entre ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) et $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ observée dans les laves de la SVZ (figure 2 de l'article en annexe) implique que le Ra provient bien de la plaque subduite. Cela implique que les fluides ne métasomatisent pas le manteau en deux étapes distinctes (modèle de Turner et al. 2000) mais bien en un seul processus, unique ou continu. Le modèle de fusion partielle par ajout continu de fluide est le plus proche pour expliquer nos observations. Il n'est cependant pas possible, de déterminer lequel des différents modèles de « flux melting » (Thomas et al., 2002 ; Dosseto et al., 2003 ; Yokoyama et al., 2003) est le plus cohérent avec ces résultats et permet le mieux d'expliquer nos observations. De plus, comme on peut le voir sur la figure III.B.3.d, il semble que l'on soit en présence d'un mélange à 2 pôles : un pôle à l'équilibre et un autre pouvant représenter le fluide. Les laves de la SVZ s'aligne sur cette droite de mélange et l'on peut supposer que celles qui s'éloignent le plus de l'équilibre sont les laves dont la source est la plus hydratée. Le rapport Ba/Th que l'on peut dériver du rapport (^{230}Th)/Ba du diagramme de la figure III.B.3.d, soit Ba/Th qui est égal à 110 environ, comme étant le rapport de la source mantellique (dans notre cas) correspond assez bien à une source de type OIB, plus qu'une source de type MORB (Hofmann, 1988). Cette source enrichie pourrait être le reflet d'un manteau métasomatisé, source des magmas de la SVZ. Ce résultat est cohérent avec les

résultats de Sigmarsson et al. (1990) qui, grâce à une méthode différente (comparaison des rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), parvenaient à la même conclusion.

Une autre interprétation possible serait que les fluides ne contiennent aucun Th et que le rapport (^{226}Ra)/Ba soit constant et déterminé par l'intercepte de la droite de régression (hors laves en équilibre) avec l'équiligne. La pente serait alors donnée par le temps passé depuis cet ajout de fluide et la fusion partielle. Dans le cas qui nous intéresse cet âge serait de 2.800 ans.

Une autre conclusion importante concerne le temps de remontée du magma depuis son lieu de formation jusqu'à la surface. Les excès de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th sont conservés dans les laves en surface, ce qui implique que le temps de transfert de ces magmas est inférieur à 8.000 ans, qui correspond au temps de retour à l'équilibre séculaire de ce système isotopique. Ce transfert très rapide est incompatible avec des modèles de percolation des liquides silicatés au travers du manteau. Cependant on peut considérer que le magma remonte rapidement vers la surface grâce à des fracturations dans le manteau (Davies, 1999).

III.B.3.1 – Evolution des déséquilibres dans le temps : Llaima et Villarrica

Nous avons voulu vérifier la représentativité d'une lave prise « au hasard » sur un volcan composite dans l'étude des déséquilibres radioactifs. Pour cela des laves d'éruptions historiques différentes ont été analysées sur les deux volcans les plus actifs (voir III.B.3.2) de la zone volcanique sud des Andes : le Llaima et le Villarrica. Les laves étudiées du Llaima couvrent une période de temps plus grande que celles du Villarrica (exception faite de l'éruption de Pucon).

Le volcan Llaima ($38^{\circ}42'\text{S} - 71^{\circ}44'\text{W}$), qui culmine à 3.125 m sous un glacier, est le volcan le plus volumineux des volcans chiliens avec ses 400 km^3 . Avec le Villarrica c'est le volcan le plus actif de la SVZ avec plus de 40 éruptions depuis le 17^{ème} siècle. L'édifice s'est construit par la succession des coulées de lave au centre d'une caldeira de 8 km de diamètre, formée après une éruption post-glaciale cataclysmique il y a 13.200 ans, durant laquelle quelques 24 km^3 d'ignimbrite ont été émis (Naranjo et Moreno, 1991). Il existe deux cratères, la majorité des éruptions historiques ayant eu lieu dans le cratère sommital et seules quelques petites éruptions ont pris place dans le cratère sud-est (nommé le Pichillaima). La plupart des produits des éruptions historiques de ce volcan sont des basaltes ou des andésites. Les éruptions sont de type Strombolien et peu souvent sub-Plinien (Simkin et Siebert, 1994).

Nos échantillons proviennent de trois éruptions historiques (1620, 1751, 1957) dont la plus récente est la plus importante éruption historique recensée (Naranjo et Moreno, 1991) pour ce volcan. Les rapports isotopiques du Th mesurés sont légèrement variables (de 0,86 à 0,91), diminuant vers le présent, et laissent penser que les sources des différentes laves sont légèrement différentes (tableau III.B.3.b). Ainsi il est difficile d'imaginer une chambre magmatique de grande taille sous ce volcan, qui aurait tendance à homogénéiser les rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et ce, même si une chambre magmatique devait exister avant l'effondrement de la caldeira lors de l'éruption datant de 13.200 ans.

Toutes les laves mesurées présentent des excès en ^{226}Ra et ^{238}U par rapport à ^{230}Th (figures III.B.3.a et III.B.3.1.a). Ces excès sont assez variables dans le temps et de plus en plus prononcés vers le présent. Etant donné que les dates des éruptions étaient bien connues nous avons calculé le rapport $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})_0$ qui représente la valeur au moment de l'éruption, c'est à dire la valeur mesurée corrigée de la décroissance radioactive depuis l'éruption. Le calcul n'est pas nécessaire pour le ^{238}U étant donné la très grande période de demi-vie de cet isotope. Ce calcul était nécessaire en particulier pour la lave de l'éruption de 1650, la variation due à la désintégration radioactive depuis cette éruption jusqu'au présent étant plus grande que les 2% d'erreur analytique. Les excès de ^{238}U mesurés sur ce volcan sont les plus élevés, avec ceux du Villarrica, de tous ceux que nous avons analysés pour cet arc (mis à part Osorno dont la source peut être considérée comme différente). Pour les excès de ^{226}Ra cette constatation n'est valable que pour la lave de 1957, les deux autres laves sortant légèrement de la corrélation générale de l'arc (excès de ^{226}Ra moins importants en comparaison des excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th). Cette éruption étant considérée comme la plus importante de la période historique pour ce volcan, l'hypothèse que les excès sont liés à l'activité des différents volcans d'un arc, est valable au sein même d'un volcan, les éruptions les plus importantes semblant avoir enregistré les excès les plus grands.

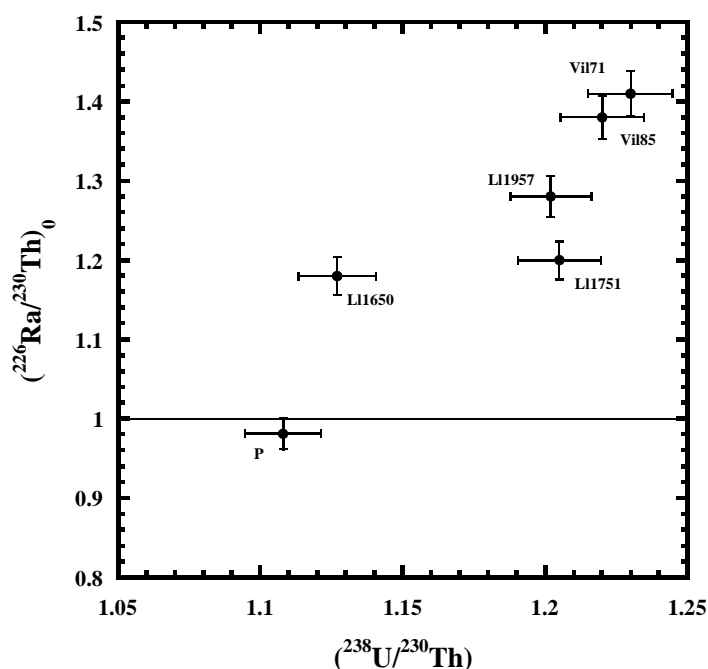


Figure III.B.3.1.a : Comparaison des déséquilibres radioactifs des volcans Llaima et Villarrica dans le temps dans les systèmes ^{226}Ra - ^{230}Th et ^{238}U - ^{230}Th . Les abréviations signifient : Ll pour Llaima, Vil pour Villarrica, P pour l'éruption Pucon. La droite horizontale d'ordonnée 1 représente l'équilibre séculaire pour le système ^{226}Ra - ^{230}Th . Les valeurs présentées pour le système ^{226}Ra - ^{230}Th sont corrigées de la croissance radioactive depuis l'éruption, sauf l'éruption Pucon qui est considérée à l'équilibre pour ce système.

Le Villarrica (39°25'S et 71°57'O) dont le sommet, à 2847 m, est lui aussi recouvert d'un glacier, est un stratovolcan composite. On trouve vers son sommet une caldeira de 2 km de large formée par une éruption âgée de 3.500 ans environ et une autre, plus large, de 6 km formée au Pléistocène. Les laves les plus fréquentes lors des éruptions sont des basaltes et des andésites pour les termes évolués. Les éruptions sont modérément explosives et les effusions de lave sont peu fréquentes.

Les échantillons analysés pour ce volcan (Pucon, 1971, 1984 et 2004) représentent, respectivement, l'éruption cataclysmique de Pucon, deux des éruptions les plus importantes du siècle dernier et la dernière éruption en date. La lave de l'éruption de 2004 n'a pas pu, pour le moment, être mesurée en ce qui concerne le rapport isotopique de thorium et (^{226}Ra). Les variations sont assez faibles du point de vue des déséquilibres avec des excès importants en ^{238}U et ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th en ce qui concerne 1971 et 1984. Le temps très court ainsi

que les faibles variations du rapport Th/U (voir figure III.B.3.c), ainsi que le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) identique pour les éruptions de 1971 et 1985 (Sigmarsson et al., 2002) laissent supposer que la source responsable de la formation des magmas parents des trois éruptions est restée constante. Il est possible, au vu de la figure III.B.3.c, d'imaginer que la source du magmatisme du Villarrica a pu rester constante dans le temps et que la contamination crustale a pu s'effacer vers le présent.

Ces deux volcans très proches dans l'espace le sont aussi au niveau des déséquilibres. Il est probable que les déséquilibres des séries de l'uranium traduisent un contexte géodynamique particulier. Bien que cohérents dans la tendance relevée sur tout le segment en ce qui concerne les excès de ^{238}U et ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th , ces volcans semblent décrire une tendance qui leur est propre. Grâce à nos résultats nous pouvons affirmer que dans la période historique, même si les éruptions d'un même volcan sont différentes, les variations au sein d'un unique volcan, du point de vue des déséquilibres sont minimales à l'échelle de l'arc et que, de ce fait, une lave prise « au hasard » est représentative du volcan. Cependant on remarque tout de même qu'à l'échelle d'un seul volcan les variations des déséquilibres ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) ou ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) peuvent refléter des conditions variables lors de la genèse des magmas et renseigner sur l'évolution de ces conditions au cours du temps. A l'échelle de l'arc, les volcans les plus actifs possèdent les plus forts excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th (et dans une moindre mesure de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th). Cette activité plus importante peut être liée à une quantité de fluide impliquée plus grande.

III.B.3.2 – La quantité de fluides reliée à la productivité ? Comparaison SVZ /Villarrica-Llaima.

Les déséquilibres constatés dans les laves des volcans Villarrica et Llaima pour le système ^{238}U - ^{230}Th sont les plus importants de la SVZ (à part Osorno, dont la source est différente). En ce qui concerne le système ^{226}Ra - ^{230}Th cette constatation est valable également pour le cas du Villarrica mais pas pour le cas de Llaima. En effet, comme on peut le voir dans la figure III.B.3.d, les laves du Llaima ne présentent pas le signal le plus fort en ^{226}Ra , comme on aurait pu s'y attendre. Il est possible que la réponse de chaque système (^{238}U - ^{230}Th et ^{226}Ra - ^{230}Th) bien que corrélée avec l'autre, ne soit pas absolument identique dans tous les volcans. Ces deux volcans sont considérés comme les plus actifs dans la période historique, comme on peut le voir dans la figure III.B.3.2. Que ce soit sur l'ensemble de la période Holocène ou sur la période historique seulement, ces deux volcans sont ceux ayant subi le

plus d'éruptions. L'activité est donc certainement liée à la quantité de fluide impliquée dans la genèse de ces magmas. De plus, comme nous l'avons montré dans la partie précédente, au sein même d'un volcan les déséquilibres sont liés à l'activité volcanique. Ainsi l'éruption historique la plus importante (1957) du Llaima enregistre les déséquilibres les plus marqués pour ce volcan.

Le fait que l'extension sous le continent de la zone de fracture de Valvida, située sur la plaque Nazca, se retrouve entre ces deux volcans n'est certainement pas étranger au fait de retrouver des signatures de fluides si fortes dans les laves. En effet, on peut imaginer que cette zone de fracture permet à la plaque d'emmagasiner une grande quantité d'eau et de sédiments. Une fois que la plaque océanique, gorgée d'eau, va entrer en subduction, le budget de fluide de la portion aux alentours de cette zone de fracture sera plus grand que pour un segment de la plaque non-fracturé (Kimball et Gerlach, 1986). Ensuite les fractures constatées sur tous les arcs à l'endroit où la plaque, attirée vers le manteau par son poids, va plier pour entrer en subduction se créeront (Ranero et al., 2003, Ranero et Sallarès, 2004) et aux fluides déjà présents dans la plaque s'ajouteront de nouveaux, dans une quantité comparable à celle observé sur les segments de plaque non fracturés. La déshydratation progressive de ce segment de la plaque va apporter une plus grande quantité de fluides au coin de manteau sus-jacent, ce qui conduira à une fusion partielle plus importante de celui-ci, créant une quantité de magma plus importante et donc une activité volcanique en surface plus forte. Dans le cas de Llaima et Villarrica il est donc probable que la quantité de fluides aqueux impliquée dans la genèse des magmas soit plus importante, du fait même de l'état de fracturation de la plaque Nazca à cet endroit, et que les déséquilibres mesurés dans les laves en surface témoignent directement de ce phénomène, en parallèle avec l'activité plus intense du volcanisme au niveau de ces volcans que sur le reste du segment de l'arc.

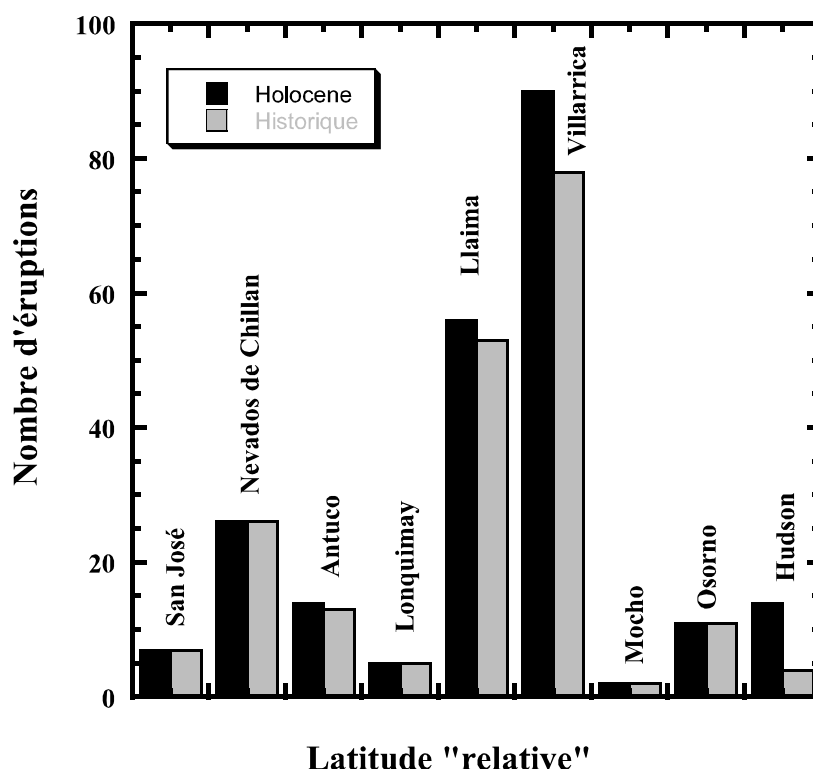


Figure III.B.3.2 : Nombre d'éruptions en fonction de la latitude relative des volcans de la SVZ étudiés dans cette thèse. Le nombre d'éruptions est tiré du recensement effectués dans l'ouvrage de Simkin et Siebert (1994).

Les déséquilibres témoignent directement des conditions de genèse des magmas mais également, indirectement, des paramètres tectoniques de la plaque subduite, puisque les fractures la parcourant peuvent permettre une meilleure « hydratation » profonde des sédiments et de la croûte océanique et que cette hydratation plus importante se traduit par des excès de ^{238}U et dans une moindre mesure de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th plus importants.

III.B.3.3 – Cas particulier du Nevado de Longavi

Le volcan Nevado de Longavi ($36^{\circ}19'S$ $71^{\circ}16'O$), 3242 m d'altitude, est constitué en majorité de basaltes et d'andésites. Plus de 80% des produits de ce volcan sont des andésites (56-60% de SiO_2 (Selles et al., 2004)). Aucune éruption majeure n'est recensée et la structure ne recèle pas de caldeira d'effondrement. L'activité à l'Holocène de ce volcan est assez faible et son activité dans la période historique est inexistante (Simkin et Siebert, 1994). Cette absence d'activité durant la période historique explique que nous n'ayons pas mesuré les déséquilibres du système ^{226}Ra - ^{230}Th . En effet les laves sont probablement trop anciennes et l'âge est surtout très mal contraint, ce qui ne permet pas d'effectuer une étude ^{226}Ra - ^{230}Th rigoureuse et porteuse d'informations.

Ce volcan est, géochimiquement parlant, considéré comme assez différent des volcans du reste de la SVZ. C'est, entre autres particularités, le seul volcan de la SVZ dont la production d'adakites est importante. De plus les teneurs en eau impliquées dans la genèse des magmas semblent importantes (Selles et al., 2004). Selles et collaborateurs (2004) pensent que cette hydratation importante est liée à la présence de la fracture de Mocha, dont le prolongement sous le continent passe juste sous le Nevado de Longavi. La cristallisation d'amphibole est assez marquée dans ces laves et démontre que le basalte formé au départ doit être très hydraté. On s'attend donc à des excès d'uranium très marqués dans les laves du Nevado de Longavi.

Les échantillons traités dans cette étude sont deux blocs de dacite dense provenant d'un dépôt de cendres et de blocs (LLL01 et LL-37) ayant une signature géochimique d'adakite, deux enclaves d'andésites basaltiques trouvées dans des blocs de dacite (LLINC01 et MDCP01), une ponce (POMEZ04) et un fragment de dôme andésitique (LCBS01). Tous ces échantillons et les analyses en éléments majeurs et en trace nous ont été fournis par Carolina Rodriguez (Université de Genève). Le tableau III.3.1.b regroupe les données utiles à l'étude de ce volcan. On remarque que les deux dacites sont particulièrement homogènes et sont donc probablement co-génétiques. Ces dacites ont du évoluer dans la même chambre magmatique ou, tout du moins, proviennent de la même source (ainsi que la ponce, le dôme andésitique et l'une des deux enclaves). Les deux enclaves ne présentent pas le même rapport isotopique de Th ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$). Il est possible que l'enclave la plus proche de l'équiligne et portant le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) le plus élevé soit plus ancienne et que cette différence reflète le temps plus qu'une source différente.

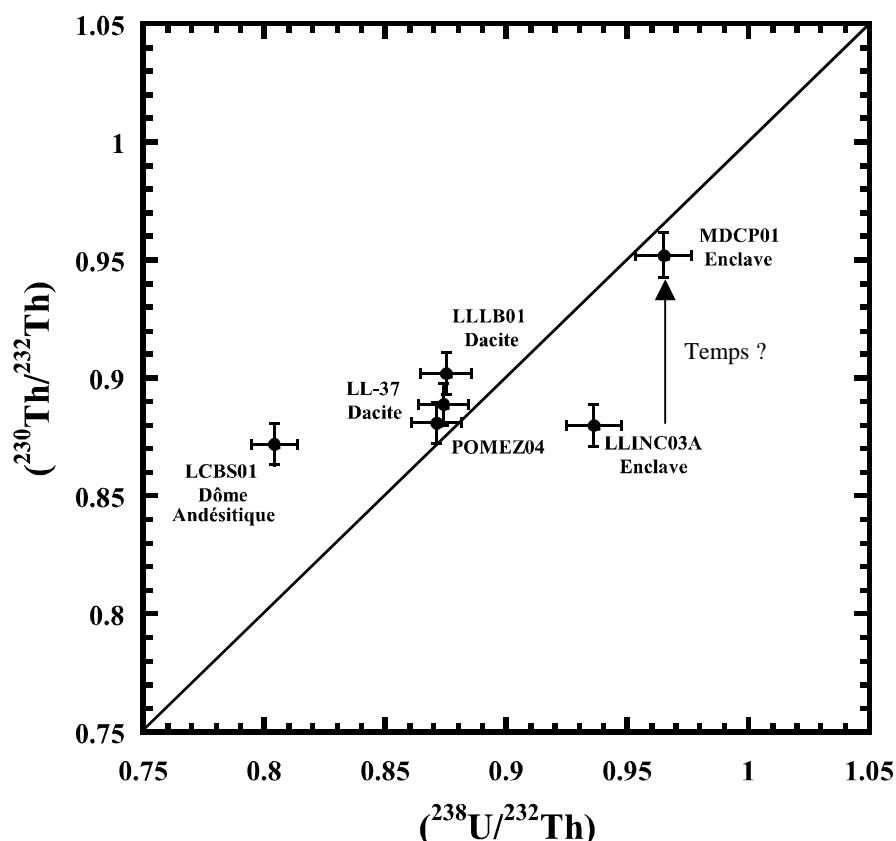


Figure III.B.3.3.a : Diagramme isochrone ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) pour les laves du Nevado de Longavi. La droite de pente 1 est l'équiligne.

De manière étonnante, comme on peut le voir dans le diagramme isochrone ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) de la figure III.B.3.3.a, les laves de ce volcan sont caractérisées par de faibles excès ou déficits de ^{238}U par rapport à ^{230}Th , certaines montrant même un équilibre séculaire (la ponce Pomez04 par exemple). Cette signature inattendue, du point de vue des déséquilibres, ne semble pas en phase avec les observations sur les éléments majeurs et en traces, qui montrent le rôle prépondérant des fluides dans la genèse des laves du Nevado de Longavi (Selles et al., 2004). De plus un phénomène intéressant est la tendance négative que l'on observe entre le rapport Ba/Th et le rapport ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) (figure III.3.3.b) alors que ces rapports devraient corrélérer positivement lors de l'ajout de fluide (comme nous l'avons vu précédemment l'uranium et le Ba sont mobiles dans les fluides alors que le Th peut être considéré comme immobile). Il peut exister plusieurs explications à cette dichotomie.

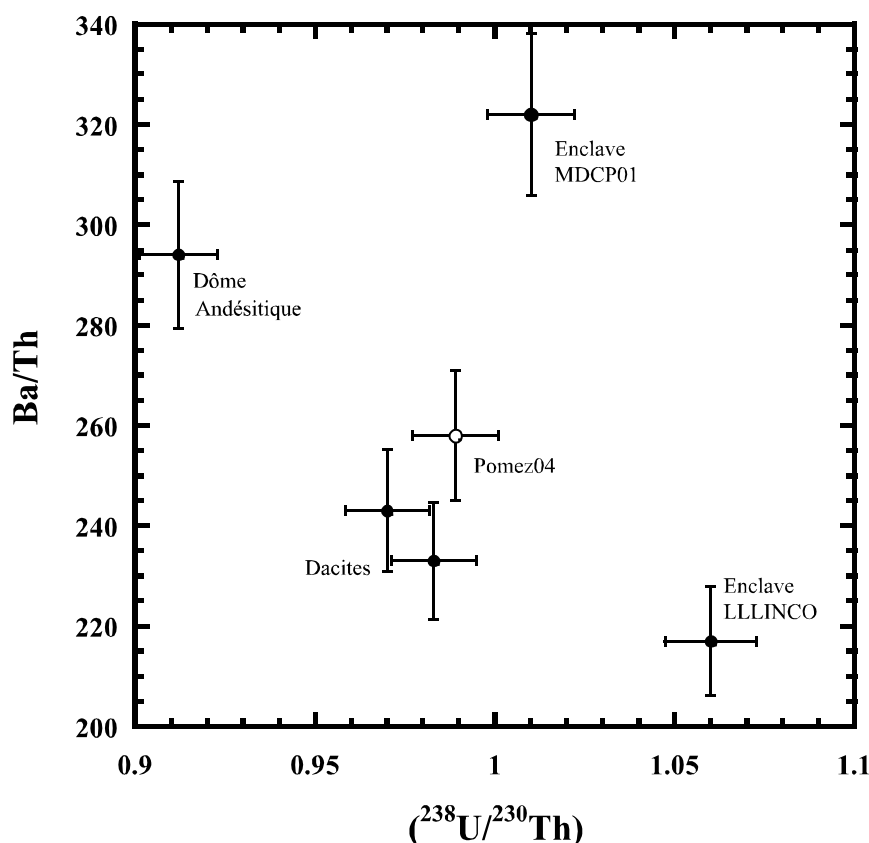


Figure III.B.3.3.b : Ba/Th en fonction de $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$. On remarque une tendance négative. L'échantillon Pomez04 est noté en symbole ouvert car il a certainement subi une altération de surface et ne peut donc entrer en compte dans l'interprétation de ce type de diagramme (cf III.B.3.3.1).

III.B.3.3.1 – Altération de surface

Une hypothèse serait que l'altération de surface pourrait modifier les déséquilibres observés, en particulier sur des laves assez anciennes, comme celles du Nevado de Longavi. Cependant, les résultats que nous avons obtenus sur le système $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ne permettent pas d'invoquer avec certitude un tel phénomène, mise à part la ponce POMEZ04 qui est la seule lave à ne pas présenter d'équilibre pour ce système mais un excès de ^{234}U par rapport à ^{238}U (cf tableau III.B.3.b). En effet, comme nous l'avons vu plus tôt, les phénomènes d'altération peuvent modifier le rapport $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ à cause du principe de l'effet de recul lors de la désintégration radioactive de ^{238}U et ^{234}Th . La ponce POMEZ04 étant un échantillon très poreux et datant de plus de 7.000 ans (datation ^{14}C , C. Rodriguez communication personnelle) il n'est pas étonnant qu'il soit altéré et ce même s'il semblait « frais ». Les autres échantillons

sont à l'équilibre pour ce système, ce qui ne démontre pas de manière certaine qu'ils n'ont pas subi d'altération mais ne démontre pas non plus qu'ils en ont subi.

III.3.3.2 – Rôles du grenat et de l'amphibole

Ensuite, nous avons constaté, en regardant les spectres d'éléments en traces, que les laves du Nevado de Longavi sont très différentes entre elles du point de vue du rapport La/Yb (variation de 4,5 à plus de 20 pour nos échantillons). De plus, ce rapport corrèle de manière très convaincante avec la teneur en SiO₂ ou en Th (indicateurs de la différenciation) sur l'ensemble des laves de ce volcan. Nos échantillons font partie de cette corrélation à l'échelle du volcan, même si elle n'est pas visible ici puisqu'on ne voit que 2 groupes de points (cf. Selles et al., 2004 pour l'ensemble du volcan et figure III.B.3.3.2.b pour nos échantillons). Cette constatation permet de faire l'hypothèse que la cristallisation de grenat ou d'amphibole jouent un rôle dans la formation de ces laves. De plus ce rapport corrèle également de manière négative avec le déséquilibre ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) (figure III.B.3.3.2.c) ce qui pointe préférentiellement le grenat ou le zircon puisque les amphiboles ne fractionnent pas U de Th (Blundy et Wood, 2003). Le zircon est écarté car les variations de Zr en fonction de Th ne permettent pas de montrer nettement la présence de cristallisation fractionnée de ce minéral (figure III.B.3.3.2.a). La seule lave qui soit en dehors de la tendance est la ponce qui, comme nous l'avons vu, est certainement altérée et ne peut donc être prise en compte dans ce diagramme.

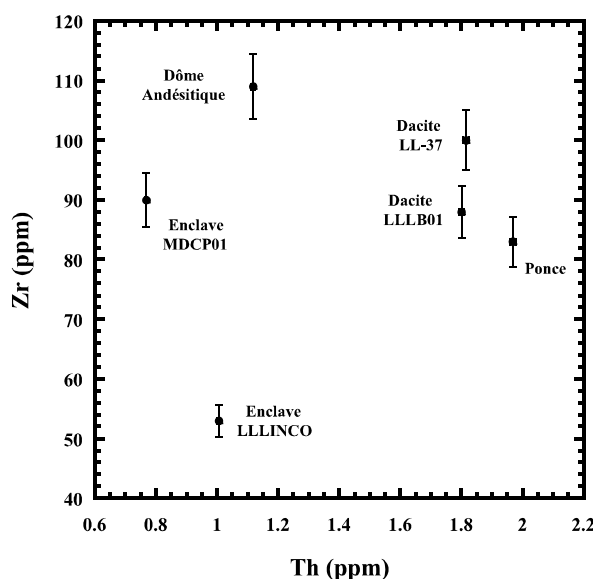


Figure III.B.3.3.2.a : Variations des teneurs en Zr en fonction des teneurs en Th des laves du Nevado de Longavi.

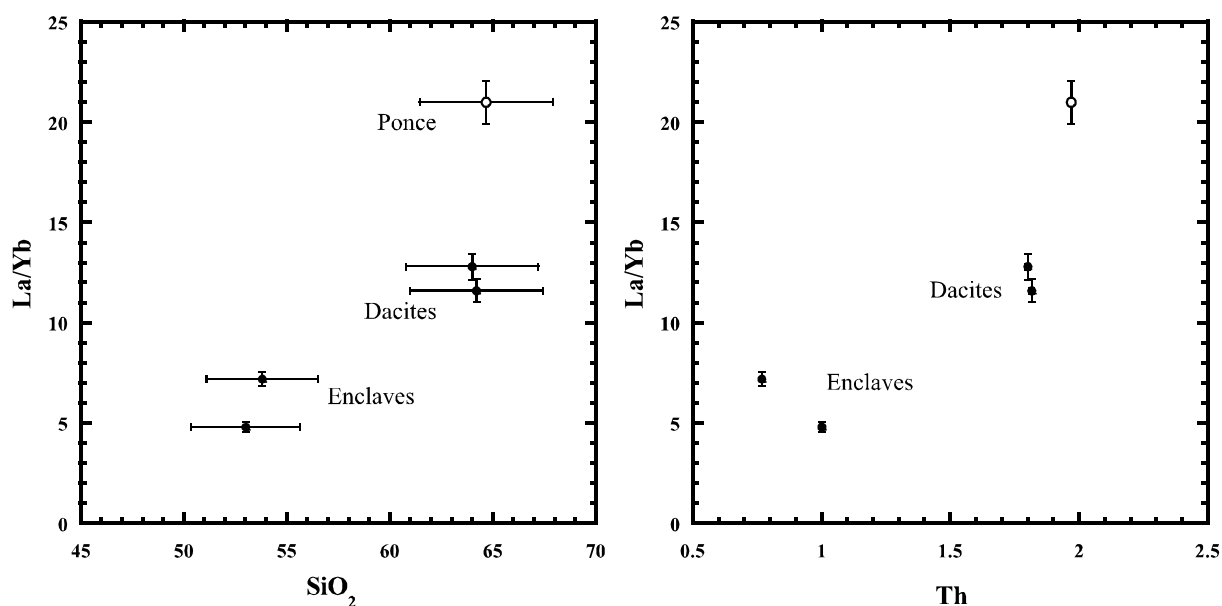


Figure III.B.3.3.2.b: La/Yb en fonction de SiO₂ et Th. SiO₂ et surtout Th peuvent être considérés comme indices de différenciation. Plus les laves du Nevado de Longavi sont différenciées et plus le rapport La/Yb est grand. L'échantillon du dôme andésitique n'est pas représenté par manque de donnée sur le rapport La/Yb. Pomez04 en symbole vide.

Nous avons donc appliqué le calcul simple utilisé pour le Guagua Pichincha (cf. III.B.3.4 dans l'article) aux laves du Nevado de Longavi. En fait ce « modèle » permet simplement de se rendre compte si la cristallisation de grenat, qui est un des seuls minéraux « courants » dont l'affinité pour l'uranium est plus forte que pour le thorium, peut être responsable des très faibles déséquilibres mesurés, en comparaison des valeurs attendues, dans les laves de ce volcan. Cette approche n'est bien sûr pas réaliste mais permet de déterminer de quelle manière le fractionnement de ce minéral va intervenir sur les déséquilibres des séries de l'uranium dans les laves. Ainsi on utilise les analyses des laves comme s'il s'agissait du liquide lors de la cristallisation. On utilise une équation de cristallisation à l'équilibre en déterminant C_0 pour un couple représentatif de la cristallisation de grenat (dans notre cas nous avons choisi La/Yb). La valeur choisie pour représenter un magma primitif (valeur de N-MORB (Hofmann, 1988)) est La/Yb=1. Nous avons utilisé la loi de fractionnement de Rayleigh :

$$C_1 = C_0 F^{(D-1)}$$

où C_1 est la concentration de l'élément considéré dans la lave, C_0 la concentration dans le basalte, F la fraction de liquide restante et D le coefficient de partage de l'élément. On déduit de ce calcul un taux de cristallisation, responsable de la valeur du rapport La/Yb mesuré. Ce taux de cristallisation est réinjecté dans la loi de fractionnement de Rayleigh pour déterminer le rapport Th/U et le déséquilibre ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) avant fractionnement de grenat. Nous avons utilisé trois « jeux » de données (LaTourette et al., 1993 ; Johnson, 1994 ; et van Westrenen et al., 2001) concernant les coefficients de partage des différents éléments étudiés (U, Th, La, Yb, Ba) entre divers grenats et un liquide basaltique. Les résultats sont présentés dans la figure III.3.3.2.d. On remarque que dans le cas extrême d'une cristallisation de grenat de composition pyrope 9, le fractionnement de grenat peut abaisser de manière significative la valeur du déséquilibre des excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th qui auraient donc pu être affectés par la cristallisation de ce minéral. On sait que les coefficients de partage, calculés à partir de données expérimentales sur des grenats cristallisant à haute pression et à partir d'un liquide basaltique riche en eau, peuvent atteindre ce genre d'extrême (Communication orale Ulmer et Müntener, 2005). La cristallisation de grenat à haute pression (plus de 0,8 GPa), à partir d'un magma basaltique riche en eau, a été démontrée comme étant effective par des résultats expérimentaux (Prouteau et Scaillet, 2003 ; Müntener et al., 2001 ; Ulmer et Müntener, 2005). Nos résultats sur la cristallisation de grenat ne nous renseignent pas quantitativement mais qualitativement, nous permettant d'appréhender l'effet de la cristallisation de grenat sur les déséquilibres radioactifs.

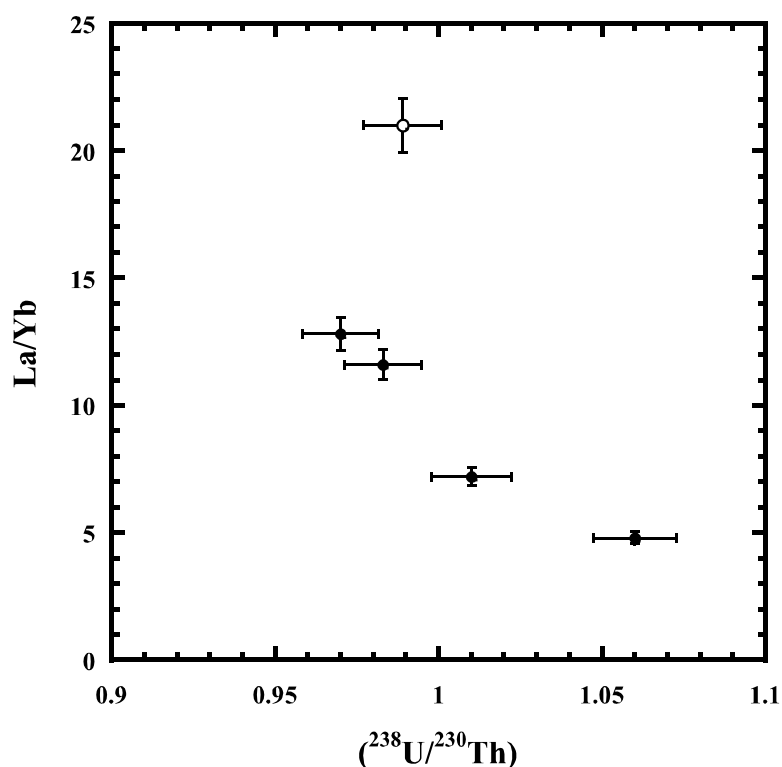


Figure III.B.3.3.2.c : La/Yb en fonction de $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ pour les laves du Nevado de Longavi. L'échantillon du dôme andésitique n'est pas représenté par manque de donnée sur le rapport La/Yb. Pomez04 est représenté par le symbole vide.

Les modèles de cristallisation fractionnée appliqués au Nevado de Longavi, avec comme composition du magma de départ les compositions des enclaves mafiques, pour conduire aux dacites, effectués par Selles et al. (2004) conduisent à un assemblage contenant effectivement du grenat mais en trop faible quantité pour que son rôle soit important dans l'évolution des déséquilibres des séries de l'uranium. Ces modélisations montrent que le taux de cristallisation doit atteindre 50% entre ces deux termes et que l'assemblage de minéraux est dominés par l'amphibole (48,5% amphibole, 36% plagioclase, 6,8% orthopyroxène, 2,91% clinopyroxène, 0,74% apatite et 2% grenat cf. Rodriguez et al., 2005). Aucun de ces minéraux ne permet d'expliquer qu'un hypothétique excès important de ^{238}U par rapport à ^{230}Th ait pu être diminué par de la cristallisation fractionnée (l'amphibole ne fractionne pas Th et U ($D_{\text{Th}}=D_{\text{U}}$ cf. Blundy et Wood, 2003)). La présence, parmi les laves de ce volcan, de cumulats à amphiboles confirme le fait que ce minéral est très important dans la pétrogenèse des laves de ce volcan. D'ailleurs, on peut penser que le rapport Ba/Th ne reflète pas directement les fluides aqueux ajoutés au coin de manteau mais plutôt la cristallisation d'amphibole dont la présence est « anormalement » importante dans les laves du Nevado de Longavi (par rapports aux autres volcans de l'arc). En effet, on sait que le Ba est un élément

compatible avec l'amphibole alors que le Th ne l'est pas. La cristallisation de ce minéral va donc appauvrir le liquide en Ba comparativement au Th. Si le taux de cristallisation de ce minéral est lié à la quantité de fluide ajouté, on peut penser qu'un fractionnement d'amphibole sera d'autant plus grand que la quantité de fluide sera importante. Ainsi plus le fluide sera impliqué dans le magma formé et plus le rapport Ba/Th aura tendance à diminuer dans le liquide, au fur et à mesure de la cristallisation d'amphiboles. La présence des cumulats d'amphibole corrobore cette hypothèse et montre que ce minéral est bien fractionné (il cristallise puis « sort » du système « magma » par différence de densité) et peut ainsi tamponner le rapport Ba/Th ce qui peut expliquer, du moins en partie, la corrélation négative observée avec le rapport d'activités ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$).

Cependant on peut penser qu'à pression plus élevée, en base de croûte par exemple, l'amphibole ne soit pas un minéral prépondérant dans la cristallisation et que le grenat puisse avoir un rôle plus important dans l'évolution de la source vers la composition des enclaves. On peut imaginer qu'un déséquilibre soit créé lors de la formation du magma en présence d'une grande quantité de fluides. Lors de la remontée vers la surface, le magma hydraté va évoluer d'une composition proche de celle d'un N-MORB aux compositions des enclaves mafiques, par cristallisation fractionnée dans laquelle une quantité importante de grenat peut fractionner, diminuant l'effet des excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th sans pour autant expliquer nos résultats. Ensuite ces enclaves continuent d'évoluer vers des dacites par la cristallisation d'un assemblage riche en amphiboles. Le fait que les enclaves ne montrent pas le même rapport isotopique de Th nous permet de penser que la cristallisation du magma de départ vers ces enclaves se déroule dans des conditions différentes (temps de résidence différent ?) de celles qui prévalent lors de la différenciation des dacites, certainement en chambre magmatique.

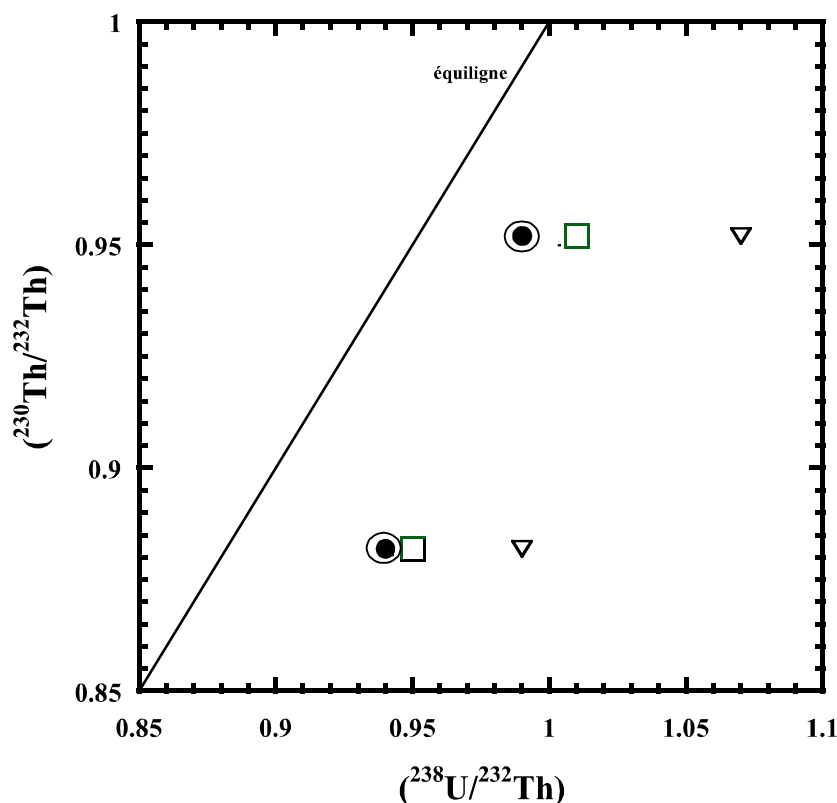


Figure III.B.3.2.d : Diagramme isochrone $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ en fonction de $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ des enclaves du Nevado de Longavi (cercles pleins). Résultats des calculs sur la cristallisation de grenat comme principale et unique responsable des fractionnements La/Yb depuis un N-MORB (Hofmann, 1988) jusqu'aux enclaves. Sont représentés les magmas initiaux calculés, avant cristallisation fractionnée. Les cercles ouverts représentent 25% de cristallisation de grenat avec les coefficients de partage de Jonhson (1994) pour les traces et LaTourette et al. (1993) pour U et Th. Les carrés représentent 40% de cristallisation d'un pyrope 84 avec les coefficients de partage de Van Westrenen et al. (2001). Enfin les triangles représentent 50 % de cristallisation de pyrope 9 d'après les coefficients de partage de Van Westrenen et al. (2001).

III.B.3.3.3 – La contamination crustale

La contamination crustale peut tendre à ramener les laves vers l'équilibre puisque la croûte, plus ancienne que 300.000 ans est elle-même à l'équilibre. De plus des liquides issus de la fusion partielle de la croûte, qui peuvent participer à la contamination d'un magma remontant vers la surface, peuvent porter des déséquilibres très différents de ceux du magma (Berlo et al., 2004). C'est à ce type de contamination que nous nous intéressons. La fusion partielle de la croûte continentale, suite à l'intrusion d'un liquide basaltique chaud et nouvellement formé en profondeur, est possible et a été modélisée de différentes manières (Laube et Springer, 1998 ; Petford et Gallagher, 2001 ; Annen et Sparks, 2002). Il apparaît que la composition du liquide intrusif, en particulier sa teneur en eau, ainsi que la température

de celui-ci vont être les paramètres prépondérants dans le déroulement de la fusion partielle de la croûte (d'autres paramètres entrant également en jeu : gradient thermique de la croûte, composition, présence ou non de fractures etc.). Ainsi, un liquide basaltique très riche en eau qui s'introduit dans la croûte va conduire à une fusion partielle de celle-ci, le magma créé dérivant ensuite par cristallisation fractionnée dans une intrusion (Annen et Sparks, 2002). Si le liquide évolué dans cette intrusion se mélange à un magma lors de sa remontée vers la surface, la contamination peut être importante pour des éléments contrôlés par la cristallisation fractionnée d'un basalte hydraté, et ce même si le degré de contamination est faible. Si la fusion partielle de la croûte se fait en base de croûte en présence de grenat (ce qui est possible si le basalte est hydraté cf. Prouteau et Scaillet, 2003 ; Müntener et al., 2001 ; Ulmer et Müntener, 2005), un taux de fusion faible suffit pour créer des fractionnements importants des rapports La/Yb et ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) dans le liquide. Même si ces fractionnements sont ensuite dilués lors du mélange ils peuvent persister, surtout pour les éléments dont les concentrations sont faibles dans le basalte ascendant. Les laves du Nevado de Longavi sont assez pauvres en U et Th ce qui nous permet de penser qu'elles peuvent être aisément sujettes à de la contamination crustale. De plus le diagramme isochrone III.3.3.a rappelle les résultats de Bourdon et al. (2000), sur le volcan Parinacota, qui avaient interprété et modélisé ces déséquilibres par de la contamination crustale. L'absence d'analyse des rapports isotopiques de plomb ou de l'oxygène ne nous a pas permis de modéliser cet apport de la contamination crustale aux laves du Nevado de Longavi. Il est certain que cette voie doit être explorée dans le cas du Nevado de Longavi et que la participation de la croûte continentale dans la genèse des magmas doit être mieux contrainte.

III.B.3.3.4 – Participation d'un liquide issu de la fusion partielle de la croûte océanique

Enfin il ne faut pas négliger la possibilité, au niveau de la source, d'un mélange entre un liquide adakitique et le manteau. La possibilité qu'un liquide adakitique, provenant de la fusion partielle de la croûte océanique, puisse intervenir comme agent métasomatisant du manteau, et puisse s'exprimer dans les magmas formés par la fusion partielle de ce manteau métasomatisé à déjà été évoquée pour d'autres volcans, comme au Cayambe (Equateur) par exemple (Samaniego et al., 2002, 2005). Des études expérimentales ont contraint ce phénomène et montrent qu'un basalte en subduction, en présence d'une grande quantité d'eau, peut fondre partiellement et créer un liquide siliceux ayant des caractères d'adakites (p.e. Prouteau et al., 1999). Ce liquide peut ensuite métasomatiser le manteau. Le manteau

métasomatisé est sujet à la fusion partielle et peut ainsi créer des basaltes dont la signature peut refléter cette étape de « contamination », à plus ou moins grande échelle selon le rapport entre le métasome et le manteau (Rapp et al., 2001). Les conditions sont optimales au Nevado de Longavi pour permettre la fusion partielle de la plaque subduite en présence d'eau puisque la plaque est fracturée (zone de fracture de Mocha) et sujette à se « découper » (Thorkelson et Breitsprecher, 2005). Le manteau pourrait ensuite être métasomatisé par le liquide adakitique, puis fondre après ajout de fluides, et enfin subir la cristallisation fractionnée. Le manteau ainsi métasomatisé aurait, au départ une signature semblable à celle des laves de la AVZ (excès de ^{230}Th par rapport à ^{238}U) qui serait modifié par la présence de fluides porteurs d'excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th .

III.B.3.3.5 – « Modèle possible »

Nous avons vu que les déséquilibres du système U-Th ne sont pas aisément explicables pour le Nevado de Longavi. Le fait que les éruptions ne soient pas contraintes dans le temps pose problème dans l'interprétation d'un tel système. Cependant nous pouvons tenter, après avoir vu différentes implications possibles de différentes sources et processus, d'expliquer nos résultats. Le diagramme Th/U en fonction de Th nous fourni peut être une indication quant aux différents processus impliqués dans la genèse de ces magmas (figure III.B.3.3.5.a).

L'enclave LLLINCO3A, dans le diagramme isochrone ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) est tout à fait comparable aux laves de la SVZ (Sigmarsson et al., 1990). Il est possible que cette enclave soit formée de la même manière que les laves de la SVZ, à savoir par fusion partielle du coin de manteau hydraté. L'enclave MDCP01 présente un ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) plus élevé pouvant être expliqué comme un effet d'âge, cette enclave pouvant être plus vieille que la première. Les rapports isotopiques constants (aussi bien ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) comme nous l'avons vu, que $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ cf. Rodriguez et al., 2005) imposent une source unique pour ces laves. Malgré les rapports isotopiques constants, les dacites et le dôme andésitique ne peuvent dériver de ce « magma » par cristallisation fractionnée, la différence de teneur en Th ne permettant pas d'invoquer des taux de cristallisation suffisants pour pouvoir expliquer les déficits en ^{238}U par rapport à ^{230}Th observés, et ce quelques soient les minéraux invoqués. Ainsi le rapport Th/U plus élevé dans le dôme aurait pu évoquer une accumulation d'apatite (ce minéral fractionnant grandement le rapport Th/U cf. Blundy et Wood, 2003) mais les teneurs en P_2O_5 de cette lave sont basses, ce qui permet d'éluder cette hypothèse. Le dôme proviendrait probablement de la même source que l'enclave mais à partir d'un taux de fusion

plus faible. Ce phénomène de fusion partielle très faible a déjà été évoqué et étudié en contexte de subduction (un exemple parmi d'autre pour les andésites primitives des Aléoutiennes (Kelemen et al., 2004)). Dans le diagramme Th/U l'évolution du taux de fusion partielle se traduit par une droite où les faibles taux de fusion montrent un Th/U élevé, qui diminue avec l'augmentation du taux (cela en rapport avec le comportement légèrement plus incompatible de thorium comparativement à uranium (Treuil, 1973 ; Allègre et Minster, 1978)). Le taux de fusion partielle serait donc moins élevé lors de la formation des andésites du dôme que lors de la formation des enclaves, qui se sont très probablement formées lors de la fusion partielle d'un manteau hydraté. La formation des dacites, dans un tel modèle peut être le résultat de deux processus différents. Nous avons vu qu'elles ne peuvent pas dériver par cristallisation fractionnée des andésites basiques des enclaves. Cependant, on peut imaginer que la contamination par un liquide issu de la fusion partielle de la croûte, d'un magma correspondant aux enclaves, aboutirait à une telle signature, à savoir des dacites proches de l'équilibre, ayant un rapport Th/U et des teneurs en U plus élevées que les enclaves.

Autrement, on peut imaginer que la gamme de fusion partielle peut couvrir tout le champs allant de la fusion très faible responsable des andésites du dôme jusqu'aux enclaves. Ainsi les dacites pourraient être le résultat de la cristallisation fractionnée de magma formé par la fusion partielle du manteau, d'un degré moyen. De même, le magma de départ, avant la cristallisation fractionnée, pourrait provenir d'un mélange entre un magma représentant un pôle « faible degré de fusion » et un magma représentant un pôle « fort degré de fusion ».

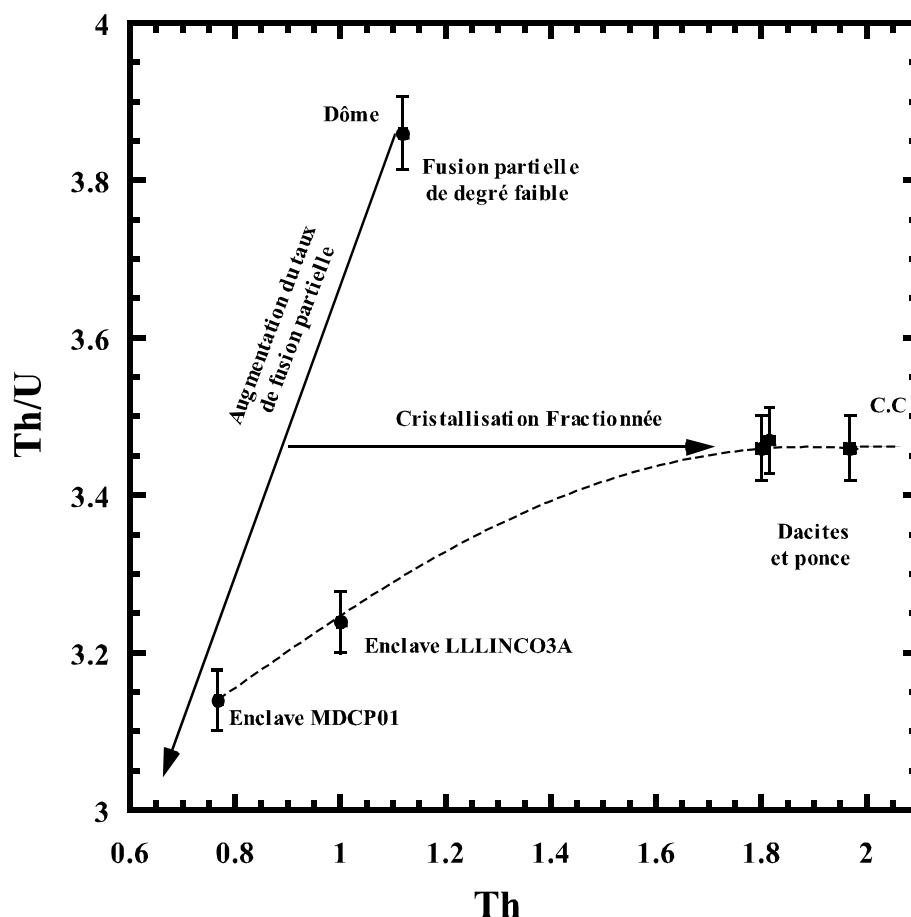


Figure III.B.3.3.5.a : Diagramme Th/U en fonction de Th en ppm pour les laves du volcan Nevado de Longavi. C.C signifie Contamination Crustale.

Nous ne pouvons pas, avec nos résultats sur les déséquilibres, assez peu contraints autrement (pas d'idée de la relation temporelle des échantillons entre eux sur le terrain, pas d'isotopes plus « traditionnels ») désigner un modèle qui convienne parfaitement à expliquer tous les critères évoqués : anti-corrélation Ba/Th en fonction de ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$), présence de fluides (modélisation majeurs + traces cf. Selles et al., 2004) sans excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th , caractères adakitiques des dacites etc. Cependant il devrait être possible de mieux contraindre la formation de ces laves en ajoutant l'étude de systèmes isotopiques tels que ceux du plomb, du néodyme ou de l'oxygène.

III.B.3.4 – La formation d’adakites par fusion partielle d’un manteau hydraté : le Guagua Pichincha, Equateur

Nous avons choisi d’étudier cinq laves historiques (550, 920, 1660, 1999 et 2000 AD) de ce volcan, dont la date d’éruption de chacune était bien contrainte dans le but de pouvoir utiliser le déséquilibre ^{226}Ra - ^{230}Th corrigé du temps écoulé depuis l’éruption. L’idée de départ était de regarder le comportement à échelle de temps assez courte d’un système volcanique pour le comparer aux grandes variations inter-arc constatées, et, de nouveau, comprendre si une lave échantillonnée « au hasard » d’un volcan pouvait être représentative de celui-ci. De plus il était intéressant de mieux contraindre la signature des déséquilibres dans des adakites, dans un contexte différent de celui de l’AVZ. La majeure partie de la discussion autour de nos résultats se trouve dans un article en anglais à soumettre à la revue *Science* et dont le titre est « Adakite formation by fluid induced mantle melting from U-series disequilibria ». Cependant nous allons étoffer cette approche de quelques résultats et discussion complémentaires

III.B.3.4.1 – Contexte géologique

Le Guagua Pichincha est un stratovolcan situé dans la NVZ, à moins de 5 km au sud-ouest de la ville de Quito, capitale de l’Equateur, qui abrite plus d’un million d’habitants. Il s’est édifié sur les pentes d’un volcan plus ancien, le Rucu Pichincha, dont l’activité s’est éteinte il y a un million d’années (Barberi et al, 1992).

L’activité du Guagua Pichincha connaît actuellement, et ce depuis fin 1999, un regain d’intensité après une période de calme relatif depuis le 17^{ème} siècle. L’édifice ne recèle pas de caldeira d’effondrement mais présente une structure en fer à cheval ouverte à l’ouest, caractéristique de la déstabilisation de flanc subie il y a 500.000 ans (Barberi et al, 1989). L’activité est concentrée dans cette caldeira, protégeant la ville des coulées de lave.

Le Guagua Pichincha repose sur une croûte de moins de 40 km d’épaisseur (Feininger et Seguin, 1983) formée des massifs basiques et ultrabasiques de Pinon et Macuchi (Van Thournout, 1992). La position de la plaque subduite (plaque Nazca) ainsi que la participation de la ride de Carnegie sont difficiles à évaluer du fait de la jeunesse (<25 Ma) et de la relative chaleur de cette plaque, induisant une quasi absence de sismicité (Gutscher et al., 2000). Malgré cela, il a été proposé que la ride asismique de Carnegie encore chaude, « porte » une partie de la plaque, la redressant, et conduisant à une subduction horizontale (« flat slab ») située à 80 km de profondeur sous le Guagua Pichincha (Gutscher et al, 1999). Cette géométrie particulière, basée sur un nombre très faible de données fiables, permettrait des

conditions de pression et de température (1 GPa 800°C) adéquat pour une fusion partielle de la croûte océanique plongeante (Rapp et al., 1991 ; Maury et al, 1996 etc) qui permettrait d'expliquer la présence quasi unique et systématique d'adakites lors des éruptions du Guagua Pichincha. Nous discuterons ce modèle plus avant à l'aide de nos résultats.

III.B.3.4.2 – Eléments majeurs et en trace.

Les quatre éruptions étudiées sont représentées par des dacites assez peu variables en ce qui concerne les éléments majeurs et les éléments en trace. Les laves GP-1999 et GP-2000 proviennent d'une même éruption débutée en Novembre 1999. Les échantillonnages de ces deux laves ont été séparés de quelques semaines. Il s'avère que de tous points de vues ces deux laves peuvent être considérées comme identiques, c'est pourquoi nous avons choisi de nous concentrer sur l'une des deux seulement pour l'analyse des déséquilibres radioactifs.

Les caractères adakitiques (Martin, 1999) de ces laves sont indéniables comme le montre le tableau III.B.3.4.2.a. Le spectre des terres rares (III.B.3.4.2.b) est très fractionné ce qui est souvent considéré comme un signe du rôle joué par le grenat dans la pétrogenèse des roches. On remarque également sur le spectre étendu de la figure III.B.4.2.c que les LILE et le Ba, particulièrement, sont très enrichis dans les laves du Guagua Pichincha, ce qui est assez surprenant et désigne habituellement un apport de fluides aqueux lors de la formation des magmas.

	Composition généralement admises pour des adakites	Composition des laves historiques du Guagua Pichincha de cette étude
SiO ₂	> 56 %	61,3 à 63 %
MgO	< 3 %	< 3 %
Al ₂ O ₃	> 15 %	> 16 %
Sr	> 400 ppm	> 530 ppm
Yb	< 1 ppm	< 0,8 ppm
Sr/Y	> 40	> 55
La/Yb	> 10	> 15

Tableau III.B.3.4.2.a : Caractéristiques communes à toutes les adakites (voir Martin, 1999) en comparaison des mesures effectuées sur les laves historiques du Guagua Pichincha, Equateur.

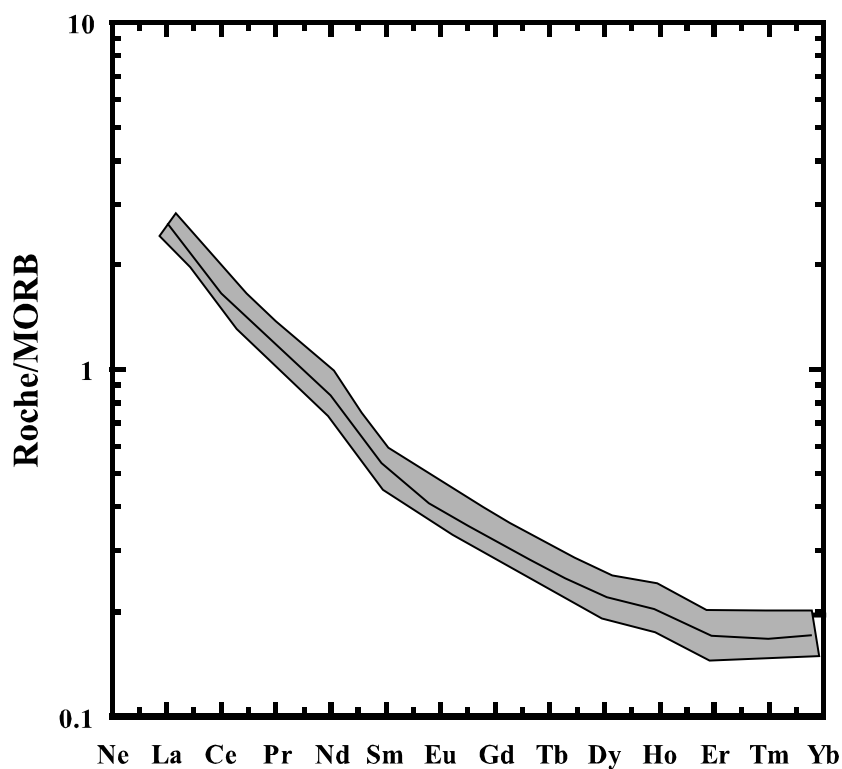


Figure III.B.4.2.b : Spectre des Terres rares de nos échantillons du Guagua Pichincha normalisées à la moyenne des N-MORB (Hofmann, 1988). Le champ gris représente les variations observées et la courbe à l'intérieur la moyenne (n=5).

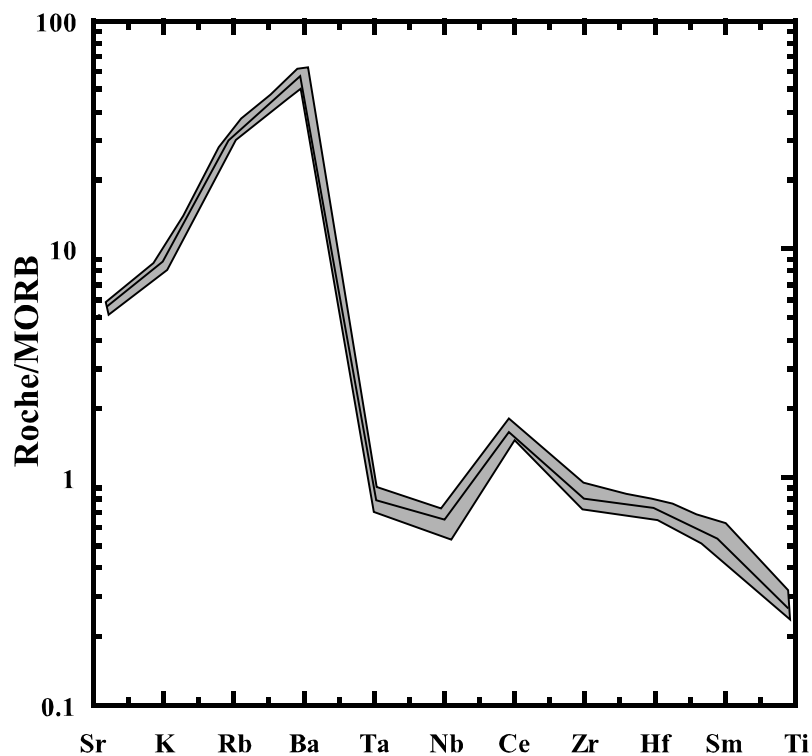


Figure III.B.4.2.c : Spectre étendu d'éléments en trace de nos échantillons du Guagua Pichincha normalisés à la moyenne des N-MORB (Hofmann, 1988). Le champ gris représente les variations observées et la courbe à l'intérieur la moyenne (n=5).

III.B.3.4.3 – La formation des adakites : apport des déséquilibres radioactifs

Comme nous l'avons vu précédemment la fusion partielle de metabasalte et la fusion partielle du manteau supérieur, en contexte de subduction, ont des signatures tout à fait différentes du point de vue du système ^{238}U - ^{230}Th . Ainsi, les laves adakitiques de l'AVZ montrent des excès de ^{230}Th par rapport à ^{238}U (en rapport avec la fusion de la plaque et à la plus grande incompatibilité de Th par rapport à U lors de ce processus) alors que l'inverse (excès d'uranium par rapport au thorium cf. Sigmarsson et al., 1998) se produit lors de la fusion partielle du manteau supérieur hydraté (en rapport avec la mobilité plus grande d'U par rapport à Th dans les fluides hydratés cf. Sigmarsson et al., 1990). Nous avons testé avec ce paramètre les adakites du Guagua Pichincha pour contraindre leur mode de formation. Il s'est avéré que ces laves présentaient toutes des excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th qui, de plus, augmentaient au cours du temps. Ce déséquilibre ne pouvant être créé par la fusion partielle de la plaque, ni par de la contamination crustale, ni par une altération de surface ou hydrothermale (cf. tableau III.B.3.b rapports isotopiques ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)) la formation de ces laves doit suivre un processus de formation de magma d'arc courant. L'acquisition des caractères adakitiques ne pouvant se faire lors de la fusion partielle, c'est la cristallisation et le fractionnement de grenat, à haute pression lors de la remontée du magma, comme l'autorisent des résultats expérimentaux sur des basaltes hydratés comme ceux qui peuvent résulter de la fusion partielle d'un manteau très hydraté, qui conduiront aux particularités de ces roches.

Le fait que les excès en ^{238}U et ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th augmentent au cours du temps laisse craindre une augmentation de la participation des fluides dans la genèse des magmas, conduisant à des magmas de plus en plus riches en volatils et, de ce fait, de plus en plus explosifs. L'absence de dégazage au Guagua Pichincha couplé à l'absence de chambre magmatique de grande ampleur, suggérée par les variations du rapport isotopique de Th, traceurs de la source, sur un temps assez court, permet aux magmas riches en volatils de remonter de la source à vitesse élevée et devrait rendre difficile une détection préalable de signaux précurseurs. Etant donné que les déséquilibres du système ^{226}Ra - ^{230}Th sont conservés, dans un système clos, pendant 8.000 ans, le temps de transfert des magmas de la source à la surface est forcément inférieur à ce temps, ce qui conduit à des vitesses de remontée de l'ordre de 10 à 100 m par an, au vue de la profondeur supposée de la source.

Adakite formation by fluid-induced mantle melting from U-series disequilibria

J. Chmeleff^{1,*} and O. Sigmarsson^{1,2}

- 1) *Laboratoire Magmas et Volcans, CNRS-Université Blaise Pascal-OPGC, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France.*
- 2) *Earth Science Institute, University of Iceland, 101 Reykjavik, Iceland*
- * *Corresponding author, j.chmeleff@opgc.univ-bpclermont.fr*

Understanding the formation of Archaean TTG (Tonalite-Trondjemite-Granodiorite) is important for revealing the physical conditions on early Earth. The most popular model for their formation is partial melting of subducting oceanic crust^{e.g.1}. A similar origin has been proposed for their modern analogues, adakites that represent a subgroup of calc-alkaline lavas only formed where a young and hot oceanic crust is slowly subducted². The particular composition of these adakites is ascribed to the role of garnet in fractionating key trace element ratios. However, it is not clear if garnet is a residual phase during slab melting or a fractionating phase from a parental basaltic liquid. Here, we show that ²³⁸U- and ²²⁶Ra-excesses over ²³⁰Th in historical adakites from the Guagua Pichincha volcano, Ecuador are readily explained by hydrous flux melting of the mantle wedge and consequent fractional crystallisation. Moreover, the amount of fluid recorded by the U-Ra-Th systematics can be shown to increase towards the present, and consequently the potential explosivity of the erupted magma. The corollary of our results is that the Archaean TTG may have been formed by a similar mechanism that suggests that the early Earth was rapidly covered by old and cold enough lithospheric plates, which upon subduction did not melt.

Adakites are siliceous calc-alkaline lavas with relatively high MgO and Ni concentrations compared to much more abundant dacites and rhyolites. They were first discovered on the Adak Island in the Aleutian³, and are now identified in several subduction zone settings. The similarities of their composition with those of TTG and their association

with young oceanic subducting slabs have spurred interest in understanding their formation. Several studies propose an origin by slab-melting of young and warm basaltic lithosphere^{2,4}, whereas others infer melting of underplated basalts⁵ or even melting of supra-subduction refertilized mantle wedge⁶. All these studies have reached a consensus on the important role played by garnet in fractionating the trace element composition, yielding the particular and characteristic geochemical signatures of adakites, such as high La/Yb and Sr/Y^{7,8}.

Since slab-melting origin for adakites, and TTG, has important consequences for the inferred thermal regime at convergent boundaries today, and for the early Earth in the past, a large effort has been put into studies of their origin. It has been proven difficult to distinguish geochemically between the slab-melting model and other petrogenetic processes. For instance, it has been suggested⁹ that slab melt component is present in all arc lavas. However, in the Andes, young adakites from the Austral Volcanic Zone (AVZ) show a clear and constant excess of ²³⁰Th over ²³⁸U, whereas calc-alkaline lavas of the Southern Volcanic Zone (SVZ) display univocal ²³⁰Th deficits relative to ²³⁸U¹⁰. These results reflect the different nature of U and Th which can be fractionated from each other by subduction zone processes. Indeed, slab melts are expected to have (²³⁸U/²³⁰Th) < 1 due to the fact that eclogitic residue, containing garnet and especially rutile¹¹, will retain more U than Th^{10,12}. In contrast, addition of slab-derived fluids rich in U to the mantle wedge can cause flux melting leading to the formation of calc-alkaline lavas with (²³⁸U/²³⁰Th) > 1 (e.g. ref. 13). This is due to the fact that U is more soluble than Th in oxidizing fluids¹³. The U-Th disequilibria thus allow, in favourable cases, to distinguish between different models for adakite formation. Moreover, the large variability (e.g. ref. 14) of Th isotope ratios in arc lavas (0.5-3) make (²³⁰Th/²³²Th) a very sensitive tracer of the magma source region. Here we apply U-series disequilibria to discuss the origin of historical adakites of Guagua Pichincha volcano (Ecuador).

Guagua Pichincha volcano has been active for the last 0.5 Ma¹⁵ and produces adakitic lavas^{16,17}. It is located in the Northern Volcanic Zone (NVZ) of the Andes beneath which the Nazca plate is subducting. The crustal thickness is estimated as 40 km¹⁸ and its composition is basaltic¹⁹. The magma source and the petrogenetic processes responsible for volcanism in NVZ are debated with slab melting origin, or not, as the main subject^{20,21}.

The samples of this study come from the only four historical eruptions of known age at Guagua Pichincha (550, 920, 1660 and 1999-2000AD). They are pumices of adakitic composition with SiO₂ between 61% and 63%, low content in MgO (less than 3%) and Al₂O₃ content greater than 16% (Table 1). The samples contain approximately 50% phenocrysts of

(by order of increasing abundance) orthopyroxene, clinopyroxene, amphibole, plagioclase and trace amounts of oxides.

	GP-550	GP-920	GP-1660	GP-1999	GP-2000
SiO ₂	61.9	63.0	61.3	62.6	62.8
Al ₂ O ₃	17.0	16.2	17.3	16.6	16.4
Fe ₂ O ₃	5.43	4.74	5.73	5.12	5.05
MgO	2.94	2.21	2.93	2.57	2.44
CaO	5.44	4.88	5.62	5.11	5.13
Na ₂ O	4.42	4.22	4.65	4.62	4.44
K ₂ O	1.76	1.87	1.79	1.80	1.75
TiO ₂	0.44	0.39	0.45	0.39	0.39
MnO	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08
P ₂ O ₅	0.16	0.16	0.16	0.15	0.15
H ₂ O ⁺	0.06	0.21	0.14	0.33	0.31
H ₂ O ⁻	0.08	1.46	0.78	1.10	1.24
Total	99.7	99.4	101.0	100.5	100.2
Co	16.4	23.7	15.3	16.4	18.6
Ni	23.9	28.0	18.9	23.9	26.0
Cr	76.5	41.3	61.2	43.5	42.0
Sr	536	543	569	555	566
Rb	41.5	39.4	40.0	40.2	38.9
Y	9.32	7.26	8.9	8.33	7.65
Zr	90.0	77.5	84.4	81.4	78.4
Ne	2.34	1.88	2.2	1.86	1.85
La	11.7	10.2	11.5	10.0	9.7
Ce	22.3	19.3	21.8	19.0	18.1
Pr	2.75	2.36	2.68	2.3	2.21
Nd	10.7	9.1	10.4	9.0	8.3
Sm	2.22	1.79	2.2	1.86	1.71
Eu	0.6	0.48	0.59	0.5	0.46
Gd	1.87	1.53	1.78	1.56	1.41
Tb	0.27	0.21	0.26	0.23	0.21
Dy	1.57	1.22	1.52	1.37	1.21
Ho	0.31	0.24	0.31	0.27	0.24
Er	0.8	0.6	0.77	0.7	0.64
Tm	0.12	0.09	0.11	0.11	0.09
Yb	0.77	0.59	0.76	0.69	0.62
Lu	0.13	0.1	0.12	0.11	0.1
Hf	2.34	2.03	2.25	2.16	2.05
Ta	0.18	0.15	0.17	0.14	0.14

Table 1 : Major- and trace element composition of Guagua Pichincha samples

The concentrations of the major- and trace elements are listed as weight % and ppm respectively. The former were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) and the latter by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Both internal and external standards were used, and measurements for the USGS rock standard BHVO-1 (n=22) give 2 σ uncertainties < 10% for trace elements.

The adakitic character²² of these sample is clearly demonstrated by their trace element compositions. They have relatively high concentrations of Sr (530 to 570 ppm), Ni (around 20 ppm), very low heavy rare earth element (HREE) concentration, Yb < 0.8 ppm, and large ratios of La/Yb (up to 17) and Sr/Y ratio over 57.

The historical lavas record both ²³⁸U and ²²⁶Ra excesses over ²³⁰Th, up to 45% and 26% respectively, whereas (²³⁰Th/²³²Th) varies by 9% (0.83 to 0.92). The Th isotope ratio decreases both with time and increasing Th concentrations (Fig. 1). However, only small variation is observed for ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.70394-0.70401; Table 2) in coherence with negligible variations of Pb-isotopes in other samples from Guagua Pichincha¹⁶.

Samples	Age (A.D.)	Ba ppm	U ppm	Th ppm	(²²⁶ Ra) dpm/g	(²³⁸ U/ ²³² Th) (²³⁰ Th/ ²³² Th)	(²³⁸ U/ ²³⁰ Th) (²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th) ₀	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
GP-550	550	793	1.27	3.59	0.746	1.078	1.295	0.70401
GP-920	920	812	1.40	3.44	0.772	1.232	1.415	0.70395
GP-1660	1660	752	1.31	3.25	0.786	1.222	1.381	0.70400
GP-1999	1999	796	1.30	2.97		0.915		0.70396
GP-2000	2000	790	1.30	2.97	0.830	1.326	1.451	0.70394

Table 2: Analytical results on historical lavas of Guagua Pichincha Volcano (Ecuador). All measurements were performed by thermal ionisation mass spectrometry, after chemical isolation of the element of interest, following outlines given in ref. (37). Parenthesis around nuclides denote radioactivity and activity ratios. Concentrations of U, Th, ²²⁶Ra and Ba were measured by isotope dilution. Two sigma errors on duplicates are 1% for Ba concentrations and Th isotope ratios, 0.5% for U and Th concentrations, 1.2% for (²³⁸U/²³⁰Th) and 2% for (²²⁶Ra/²³⁰Th)₀. (²²⁶Ra/²³⁰Th)₀ is the post-eruptional decay corrected value. External reproducibility for ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr is 10 ppm 2σ, estimated from NBS 987 (= 0.71024) over the course of this work.

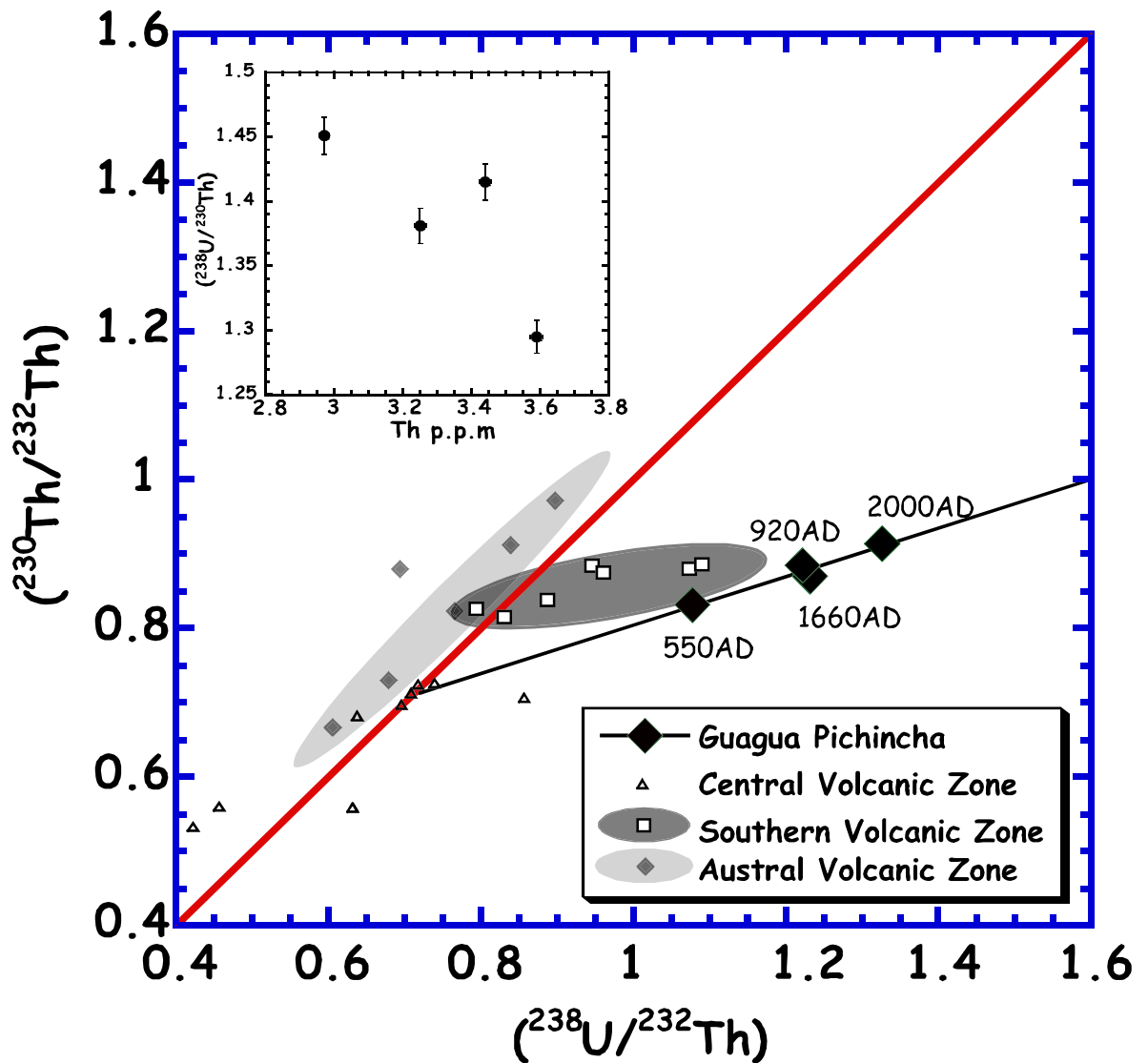


Figure 1: $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ vs. $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ in volcanics from Guagua Pichincha volcano in the Northern Volcanic Zone of South America. Also are shown results from the Central Volcanic Zone (Parinacota volcano) from ref. 24, Southern Volcanic Zone (between 37°S and 41°S) and Austral Volcanic Zone from refs.10, 23 and 25. Inset shows decreasing ^{238}U - ^{230}Th disequilibria with increasing Th concentrations, as is frequently observed for normal arc magmas e.g.(37).

The excess of ^{238}U over ^{230}Th in the historical lavas of Guagua Pichincha increases towards the present. The $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ correlates with excesses in ^{226}Ra over ^{230}Th and Ba/Th (Fig. 2). Moreover, $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ and $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ of these samples strongly correlate (Fig 1), as often observed for along-strike variations in several volcanic arc, like that of the SVZ for instance. However, the excess ^{238}U in Guagua Pichincha adakites is in stark contrast with what is known from the AVZ adakites¹⁰. Crustal contamination appears to be minimal at Guagua Pichincha and can hardly explain the regular variations of $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$, $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$, $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ and $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$, whereas the irregular variability of U-Th systematics in lavas

from a single volcano, Parinacota, in Central Volcanic Zone (CVZ)²³ are thought to be caused by this processus.

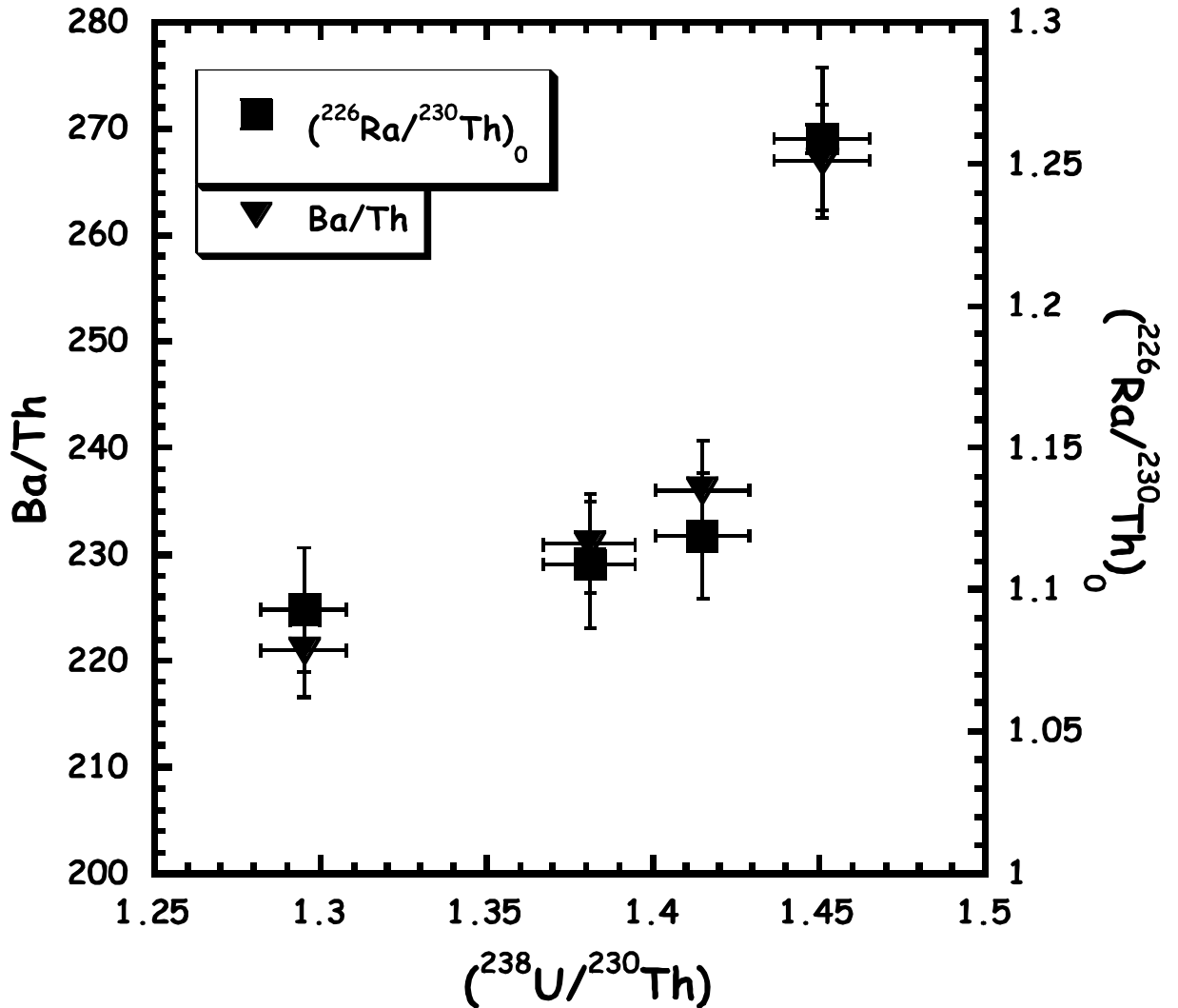


Figure 2: Co-variation of Ba/Th , $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})_0$ and $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$. Increasing Ba/Th , $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})_0$ and $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ with time suggest increasing proportions of fluids towards the present.

Crustal contamination.

Crustal contamination is unlikely to have affected the composition of Guagua Pichincha adakites. Indeed crustal contamination cannot create such disequilibria in dacites²⁴. Moreover, in case of Guagua Pichincha lavas this can be shown by calculating two extreme cases with contrasting contaminants. The linear correlation between $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ and $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ in Figure 1 suggests that if the decreasing ^{238}U excess is due to crustal contamination then the contaminant would be located close to the intercept of this correlation and the equiline, having $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}) = (^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}) = 0.7$. This potential contaminant could either be “MORB-like” since the crust is thought to be basaltic (see ref 20 and 21 in main text) and the

contamination could have occurred via stoping, or felsic if the contaminant is composed of a partial melt of such a basaltic crust. These two extremes of crustal contamination have already been discussed in the cases of Laki and Hekla volcanoes in Iceland^{25,26}. In the first case, we assume an evolved magma with Th concentration of 5 ppm (a derived melt after fractional crystallisation of a mantle melt). In the second case, a primitive high-MgO basalt from the 1983 eruption of Galunggung volcano, Indonesia²⁷, is assumed to interact with a felsic contaminant. The binary mixing curves for both cases are shown in figure 3. Clearly, neither of these two curves pass by the result from Guagua Pichincha nor is their curvature adequate to explain our data.

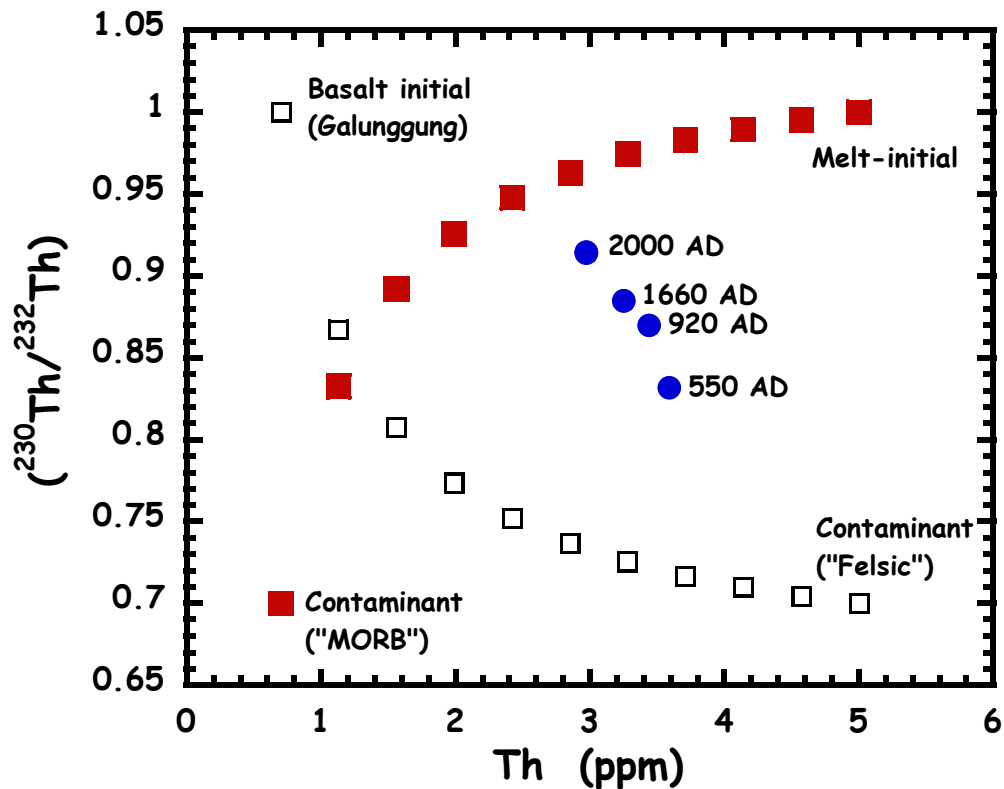


Figure 3 : $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ as a function of Th (ppm). See explanations in text.

Guagua Pichincha adakites genesis

The U- and Ra-excesses in Guagua Pichincha adakites are more readily explained by an addition of slab-derived U- and Ra-rich fluid provoking melting of the mantle wedge, as advocated for most divergent zone magmatism (e.g.^{14, 28-31}).

Fluid-induced partial mantle melting is, however, unlikely to generate melts with adakitic character, but rather hydrated basalts. New experimental results reveal that at pressure greater than 0.8 GPa, garnet and amphibole crystallization from water-saturated basalts can be important³¹⁻³⁴, and the resulting magma will acquire the particular major and trace elements signature of adakite³⁴. Significant fractionation of garnet will only slightly increase the Th/U of the derived melt, whereas amphibole has little effect on Th/U³⁵, and mass balance calculation reveals that for the entire range of published partition coefficients for U and Th between variable garnet composition and a basaltic liquid, the linear correlation between ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) in figure 1 prevails. Therefore, the fluid signature of excess ^{238}U over ^{230}Th will remain intact despite considerable high-P fractional crystallisation, since it is based on highly incompatible elements that only marginally enter the crystallising phases in the absence of rutile or other accessory phases. Both ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) and Ba/Th correlate positively with ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) suggesting that although amphibole is likely to fractionate Ba/Th (and by inference ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$)) its effect is negligible on the U-series disequilibria.

Effect of garnet and amphibole fractional crystallization on the U-Th disequilibrium

Garnet

The recent experimental results on fractional crystallisation of water saturated primitive basalt melt show that large amount of garnet as well as amphibole crystallises at pressure higher than 0.8 GPa³⁴. A hypothetical generation of the U-Th disequilibria by garnet fractionation must therefore be assessed. The high proportion (up to 60%) of garnet in the crystallising assemblage is comparable to those of an eclogitic residue after slab melting³⁶. However, it can be readily shown that despite higher partition coefficients (D) of U compared to Th between garnet and liquid, both are too small to generate the magnitude of the observed ^{238}U excesses in G.P. adakites. Here we test the maximum fractionation produced if garnet is the only liquidus phase. Assuming a basaltic melt with La/Yb of 1, the degree of fractional crystallisation is calculated from (1-F) using the Rayleigh fractionation law ($C_1 = C_0 F^{(D-1)}$); where C_1 is the concentration in the adakite, C_0 that of the basaltic melt, F corresponds to the remaining liquid fraction and D is the garnet liquid partition coefficient). Using highest and lowest Ds from the literature³⁷⁻³⁹ yield respectively 60% and 30% crystallisation of garnet. Using these degrees of crystallisation, the concentrations of U and Th in the initial basalt melt can be calculated from those measured in the adakites. The results are shown in figure 4. A

maximum of about 15% variation in ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) can be produced by the large amount of garnet crystallisation. In all cases, U is more compatible than Th and therefore the observed disequilibria cannot be generated by garnet fractionation. Moreover, the linear correlation between ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) and ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) is not significantly modified by the production of adkites through fractional crystallisation of water-rich mantle melts.

The more realistic case of fractionation of clinopyroxene, orthopyroxene and amphibole together with garnet will generate even less U-Th fractionation.

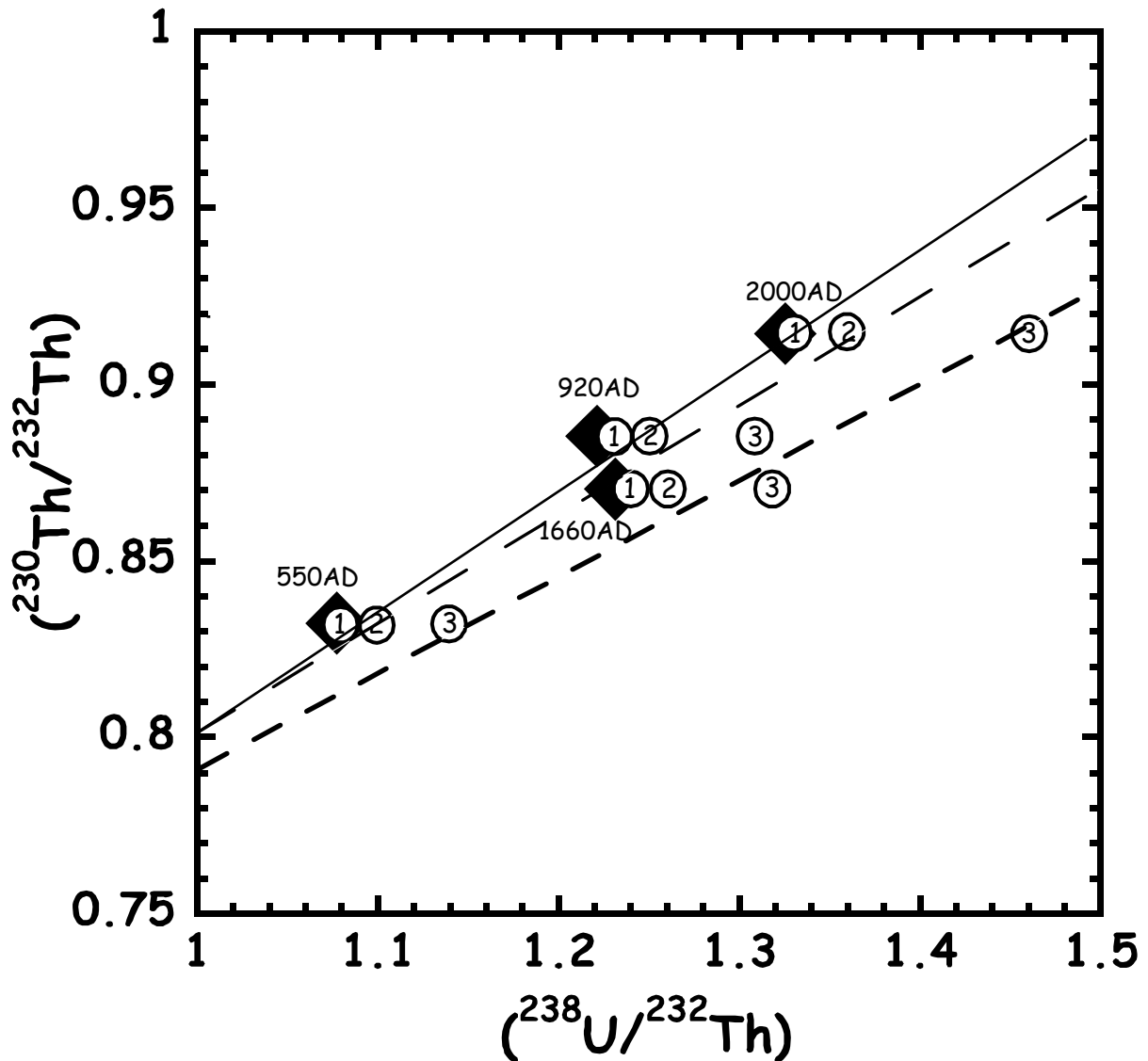


Figure 4 : ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) vs ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) for Guagua Pichincha lavas and models of effect of garnet fractionation. Open circles represent the basaltic melt calculated from different partition coefficients in garnet crystallization. Numbers in circles gives D source used for calculation and fractional crystallization percentage 1: 38 and 39 with 30% crystallization, 2: 37 for Pyrope 84 and 45% crystallization, and 3: 37 for Pyrope 9 and 60% crystallization

Amphibole

Amphibole is known to have higher D_{Ba} than D_{Th} when it crystallises from silicate liquid and should therefore lead to lower Ba/Th in the derived liquid. The more differentiated adakites of G.P. (those with higher Th concentrations) have indeed lower Ba/Th, which in principle could reflect amphibole fractionation. Since Ra is often taken to have analogue behaviour as Ba, the ($^{226}Ra/^{230}Th$) might also be affected by amphibole fractionation. Indeed, a good correlation is observed between ($^{226}Ra/^{230}Th$) and Ba/Th in the adakites (Fig.2). By combining the simple fractional crystallisation equation ($C_l = C_0 F^{(D-1)}$) for both Ba and Ra, we assess the role of amphibole fractionation on the ($^{226}Ra/^{230}Th$) disequilibria and Ba/Th. The combined equation can be written as:

$$\frac{C_{lBa}}{C_{0Ba}} \frac{C_{0Ra}}{C_{lRa}} = F^{(D_{Ba}-D_{Ra})}$$

with $C_{lBa} \approx C_{0Ba}$ (see Table 1). $C_{0Ra} > C_{lRa}$ since ($^{226}Ra/^{230}Th$) decrease with increasing Th concentrations and <1 . These constraints yield $D_{Ba} \ll D_{Ra}$, which must be considered unrealistic given the estimated D_{Ra}/D_{Ba} of 0.08 (e.g. ⁴⁰ and references therein). Amphibole fractionation is therefore unlikely to have affected the ($^{226}Ra/^{230}Th$) although it may well have kept Ba concentration at almost constant level. Moreover, the co-variations of ($^{238}U/^{230}Th$), ($^{226}Ra/^{230}Th$) and Ba/Th (Fig. 2) are therefore most likely caused by the addition of slab-derived fluid rich in Ba, Ra and U.

Adakites and transfer time

The overall increasing ($^{226}Ra/^{230}Th$), ($^{238}U/^{230}Th$) and Ba/Th towards the present in Guagua Pichincha lavas (Fig. 2) is then either due to increased amount of slab-derived fluid or more concentrated fluid composition with time. The latter explanation appears less likely since no mechanism for increasing the solute concentration of a subduction fluid is currently known, to our best knowledge. On the other hand, for a given arc segment, fluid components seem to have constant B/Be and $^{10}Be/Be^{41}$ and linear correlation between ($^{238}U/^{232}Th$) and ($^{230}Th/^{232}Th$) also supports a homogeneous fluid phase as well.

Since both Ra/Th and Ba/Th behave in a similar manner in GP magmas (Fig. 2), a constant Ra/Ba in the fluid may be assumed. Taking the measured (^{226}Ra)/Ba in the 2000 pumice sample for an initial fluid value, a relative ascent time for the older eruptions can be estimated from lower (^{226}Ra)/Ba in the corresponding magma. This inferred transfer time is

between 100 and 600 years slower in the past relative to the present and correlates with the $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ in figure 5 and to a lesser degree with the $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$. Therefore, higher U and Ra excesses, and by inference, more fluids are recorded in the younger samples. Abundant dissolved fluids would reduce the viscosity and the density of the melt that consequently rose quicker to the surface at Guagua Pichincha volcano before the youngest eruptions. As for many arc lavas with large ^{226}Ra -excesses, the adakites of Guagua Pichincha ascended from the source region to surface in much less than 8000 years, after which time the ^{226}Ra - ^{230}Th disequilibrium cannot be measured^{30, 42, 43}.

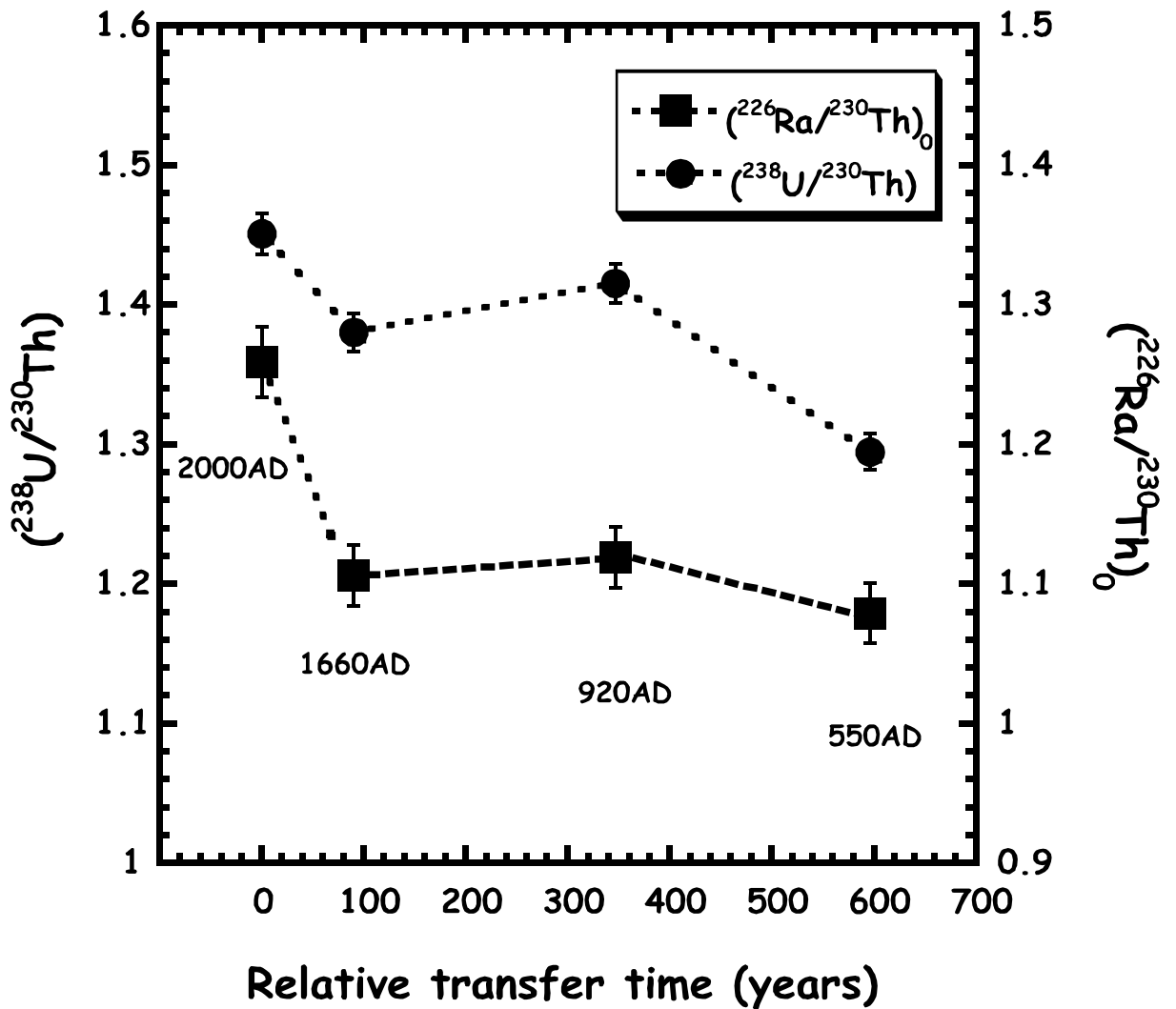


Figure 3: $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ and $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})_0$ vs. relative magma transfer time. Note different scales on the y-axes. The relative transfer time is calculated for each sample from $(^{226}\text{Ra})/\text{Ba} = (^{230}\text{Th})/\text{Ba} * (1 - e^{-\lambda t}) + (^{226}\text{Ra})/\text{Ba}_i e^{-\lambda t}$, with $(^{226}\text{Ra})/\text{Ba}_i$ equal to the measured values in GP-2000 lavas and λ as the decay constant of ^{226}Ra .

Magma chamber storage time of silicic arc magmas has been suggested to be longer than 10^4 years^{44, 45}, which is clearly too long for the adakites of Guagua Pichincha. Hence, the inferred rapid magma ascent at Guagua Pichincha is not consistent with the presence of a

large magma chamber beneath this volcano. Moreover, the significant variations of ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) in the adakites are unlikely to survive variable magma chamber processes such as mixing that would tend to homogenize the magma and its isotope ratios. Similar conclusions have been drawn from variable magma composition at Pinatubo volcano, Philippines³². The absence of a collapse caldera at Guagua Pichincha is additional evidence against the presence of a mature high-level magma chamber, which may reflect a relatively low density of fluid-rich silicic magma such as the adakites and thus the absence of neutral buoyancy level in the crust. The probable lack of magma chamber beneath Guagua Pichincha has important implication for the interpretation of pre-eruptive signals at this increasingly explosive volcano as deduced from higher fluid signal in its youngest magma.

Taken together, U-series disequilibria appear to be a useful tool in deciphering the origin of adakitic magmas. Large ^{226}Ra excesses show that adakitic melts rise fast from their source region towards the surface. Young slab-melts are therefore expected to retain their ^{230}Th excesses whereas adakites derived from fractional crystallisation of hydrated basalt melt, produced by slab-derived fluid flux-melting of the mantle wedge, should display ^{238}U excess. This observation has important implications for the origin of Archaean TTG and consequent arguments for the thermal regime at the early Earth since it may allow to distinguish between TTG formed by slab melting and those that result from high-P fractionation of garnet.

1. Martin, H. Effect of steeper Archean geothermal gradient on geochemistry of subduction-zone magmas. *Geology* **14**, 753-756 (1986).
2. Defant, M. J. & Drummond, M. S. Derivation of some modern arc magmas by melting of young lithosphere. *Nature* **347**, 662-665 (1990).
3. Kay, R. W. Aleutian magnesian andesites : melts from subducted Pacific Ocean crust. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **4**, 117-132 (1978).
4. Peacock, S., Rushmer, T. & Thompson, A. B. Partial melting of subducting oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 227-244 (1994).
5. Atherton, M. P. & Petford, N. Generation of sodium-rich magmas from newly underplated oceanic crust. *Nature* **362**, 144-146 (1993).
6. Kamber, B. S., Ewart, A., Collerson, K. D., Bruce, M. C. & McDonald, G. D. Fluid-mobile trace element constraints on the role of slab melting and implications for Archean crustal growth models. *Contrib. Mineral. Petrol.* **144**, 38-56 (2002).
7. Rapp, R. P., Watson, E. B. & Miller, C. F. Partial melting of amphibolite / eclogite and the origin of Archean trondhjemites and tonalites. *Precambrian Research* **51**, 1-25 (1991).
8. Beard, J. S. & Lofgren, G. E. Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3 and 6.9 kb. *J. Pet.* **32**, 365-401 (1991).
9. Kelemen, P. B., Yogodzinski, G. M. & Scholl, D. W. in *Inside subduction factory* (ed. Eiler, J.) 324 (AGU, 2004).
10. Sigmarsson, O., Martin, H. & Knowles, J. Melting of a subducting oceanic crust from U-Th disequilibria in Austral Andean lavas. *Nature*, 566-569 (1998).
11. Klemme, S., Prowatke, S., Hametner, K. & Günther, D. Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2361-2371 (2005).
12. Dosseto, A., Bourdon, B., Joron, J. L. & Dupré, B. U-Th-Pa-Ra study of the Kamchatka arc: new constraints on the genesis of arc lavas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2857-2877 (2003).
13. Brenan, J. M., Shaw, H. F., Ryerson, F. J. & Phinney, D. L. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace elements chemistry of mantle and deep crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3331-3350 (1995).
14. Turner, S. P., Bourdon, B. & Gill, J. in *Uranium-series geochemistry* (eds. Bourdon, B., Henderson, G. M., Lundstrom, C. C. & Turner, S. P.) 255-315 (Geochemical Society, Mineralogical society of America, Washington, 2003).
15. Barberi, F. et al. Volcanic hazard assessment of Guagua Pichincha (Ecuador) based on past behaviour and numerical models. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **49**, 53-68 (1992).
16. Bourdon, E. et al. Slab melting and slab melt metasomatism in the Northern Andean Volcanic Zone : adakites and high-Mg andesites from Pichincha volcano (Ecuador). *Bull. Soc. géol. France* **173**, 195-206 (2002).
17. Monzier, M. et al. Les adakites d'Equateur : modèle préliminaire. *C. R. Acad. Sci.* **324**, 545-552 (1997).
18. Feininger, T. & Seguin, M. K. Simple Bouguer gravity anomaly field and the inferred crustal structure of continental Ecuador. *Geology* **11**, 40-44 (1983).
19. Van Thournout, F., Hertogen, J. & Quevedo, L. Allochthonous terranes in northwestern Ecuador. *Tectonophysics* **205**, 205-221 (1992).

20. Garrison, J. M. & Davidson, J. P. Dubious case for slab melting in the Northern Volcanic Zone of the Andes. *Geology* **31**, 565-568 (2003).
21. Gutscher, M.-A., Maury, R., Eissen, J.-P. & Bourdon, E. Can slab melting be caused by flat subduction? *Geology* **28**, 535-538 (2000).
22. Martin, H. Adakitic magmas : modern analogues of Archaean granitoids. *Lithos* **46**, 411-429 (1999).
23. Bourdon, B., Wöerner, G. & Zindler, A. U-series evidence for crustal involvement and magma residence times in the petrogenesis of Parí volcano, Chile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **139**, 458-469 (2000).
24. Berlo, K., Turner, S., Blundy, J., & Hawkesworth, S. The extent of U-series disequilibria produced during partial melting of the lower crust with implications for the formation of the Mount St. Helens dacites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **148**, 122-130 (2004).
25. Sigmarsson, O., Hémond, C., Condomines, M., Fourcade, S. & Oskarsson, N. Origin of silicic magma in Iceland revealed by Th isotopes. *Geology* **19**, 621-624 (1991).
26. Sigmarsson, O., Condomines, M. & Fourcade, S. A detailed Th, Sr and O isotope study of Hekla; differentiation processes in an Icelandic volcano. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 20-34 (1992).
27. Gerbe, M.-C., Gourgaud, A., Sigmarsson, O., Harmon, R. S. & Provost, A. Mineralogical and geochemical evolution of the 1982-1983 Galunggung eruption (Indonesia). *Bull. Volc.* **54**, 284-298 (1992).
28. Gill, J. & Williams, R. Th isotope and U-series studies of subduction related volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1427-1442 (1990).
29. Sigmarsson, O., Condomines, M., Morris, J. D. & Harmon, R. S. Uranium and ¹⁰Be enrichments by fluids in Andean arc magmas. *Nature* **346**, 163-165 (1990).
30. Sigmarsson, O., Chmeleff, J., Morris, J. & Lopez-Escobar, L. Origin of ²²⁶Ra-²³⁰Th disequilibria in arc lavas from southern Chile and implications for magma transfer time. *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 189-196 (2002).
31. Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., White, W. M. & Bourdon, B. Elemental fluxes from subducted slab to juvenile crust at the Mariana Arc. *JGR* **101**, 21815-21828 (1997).
32. Prouteau, G. & Scaillet, B. Experimental constraints on the origin of the 1991 Pinatubo Dacite. *J. Pet.* **44**, 2203-2241 (2003).
33. Müntener, O., Kelemen, P. B. & Grove, T. L. The role of H₂O during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **141**, 643-658 (2001).
34. Ulmer, P. & Müntener, O. in *EGU* (Vienna, Austria, 2005).
35. LaTourette, T. Z., Kennedy, A. K. & Wasserburg, G. J. Thorium-Uranium fractionation by garnet : evidence for a deep source and rapid rise of oceanic basalts. *Science* **261**, 739-742 (1993).
36. Rapp, R. P., Watson, E. B. & Miller, C. F. Partial melting of amphibolite / eclogite and the origin of Archean trondhjemites and tonalites. *Precambrian Research* **51**, 1-25 (1991).
37. van Westrenen, W., Blundy, J. D. & Wood, B. J. High field strength element/rare earth element fractionation during partial melting in the presence of garnet: Implication for identification of mantle heterogeneities. *G-cubed* **2**, 2000GC00133 (2001).
38. LaTourette, T. Z., Kennedy, A. K. & Wasserburg, G. J. Thorium-Uranium fractionation by garnet : evidence for a deep source and rapid rise of oceanic basalts. *Science* **261**, 739-742 (1993).

39. Johnson, K. T. M. Experimental cpx/ and garnet/melt partitioning of REE and other trace elements at high pressures; petrogenetic implications. *Mineralogical Magazine* **58**, 454-455 (1994).
40. Blundy, J. and Wood, B.. in Uranium-series geochemistry (eds. Bourdon, B., Henderson, G. M., Lundstrom, C. C. & Turner, S. P.) 59-123 (Geochemical Society, Mineralogical society of America, Washington, 2003).
41. Morris, J. D., Leeman, W. P. & Tera, F. The subducted component in island arc lavas; constraints from B-Be isotopes and Be systematics. *Nature* **344**, 31-36 (1990).
42. Turner, S. P., Evans, P. J. & Hawkesworth, C. J. Ultrafast source-to-surface movement of melt at island arcs from ²²⁶Ra-²³⁰Th systematics. *Science* **292**, 1363-1366 (2001).
43. Chabaux, F., Hémond, C. & Allègre, C. J. ²³⁸U-²³⁰Th-²²⁶Ra disequilibria in the Lesser Antilles arc: implications for mantle metasomatism. *Chem. Geol.* **153**, 171-185 (1999).
44. Condomines, M., Gauthier, P.-J. & Sigmarsson, O. in *Uranium-series geochemistry* (eds. Bourdon, B., Henderson, G. M., Lundstrom, C. C. & Turner, S. P.) 125-174 (Geochemical Society, Mineralogical society of America, Washington, 2003).
45. Reagan, M. K. et al. Time-scales of differentiation from mafic parents to rhyolite in North American continental arcs. *J. Pet.* **44**, 1703-1726 (2003).

III.B.3.4.4 – Un critère pour discriminer entre la fusion partielle du manteau ou la fusion partielle du slab pour la formation des TTG archéennes ?

La croûte continentale archéenne âgée de 2,5 à 3,9 milliard d'années est construite sur la base de roches de la suite des TTG (Jahn et al., 1981 ; Martin et al., 1983). Ces roches appartiennent à la série de différenciation des trondhjemites, assez différente de la série de différenciation calco-alkaline plus classique. Des études géochimiques complètes (Martin, 1993) ont montré que la croûte archéenne était certainement formée par la fusion partielle de metabasalte en contexte de subduction. Le manteau archéen étant certainement plus chaud, la création de plaque devait être plus intense, les zones de subduction étaient certainement plus jeunes, en moyenne qu'à notre époque, et les plaques subduites plus chaudes (voir Martin et al. 2005 et références liées).

A la suite de la discussion de l'article nous avons testé l'hypothèse que le rapport Th/U le plus bas impliqué dans la source des laves d'arc (1,2 aux îles Tonga) soit aussi le rapport le plus bas dans les TTG archéennes formées par fusion partielle de la plaque océanique plongeante. Ainsi s'il existait des TTG avec des rapports plus bas que ce rapport Th/U de 1,2 elles devraient représenter des laves provenant de fusion partielle du coin de manteau induite par l'ajout de fluides. Dans un diagramme ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) une fusion partielle de la croûte devrait créer, comme nous l'avons vu, un excès de Th par rapport à U. Ces excès créeraient des rapports de plus en plus bas avec le temps (cf. figure III.B.3.4.4.a).

Pour tester cette hypothèse nous nous sommes servis des compilations de mesures d'échantillons archéens consultables par le biais de GEOROC. Une fois triées les analyses ne possédant pas de mesures de Th et d'U, nous avons remarqué que 65 seulement des 1.885 analyses compilées possédaient un rapport Th/U plus bas que 1,2. De plus, très peu de ces échantillons faisaient partie de la suite des TTG et ne pouvaient parfaire à ce test. En outre un faible nombre des analyses, certaines assez anciennes, semblaient totalement fiables pour les éléments qui nous intéressaient. Au final il semble que nous pouvons dire que, d'après notre critère, nous ne pouvons affirmer avec certitude, statistiquement, que des TTG aient été formées par de la fusion partielle du coin de manteau hydraté. Cependant cela n'exclue pas que ce mécanisme puisse être un mécanisme ayant fonctionné à l'Archéen et qu'une partie de la croûte archéenne ait été formée comme les adakites du Guagua Pichincha plutôt que par le modèle de fusion partielle de plaque plongeante.

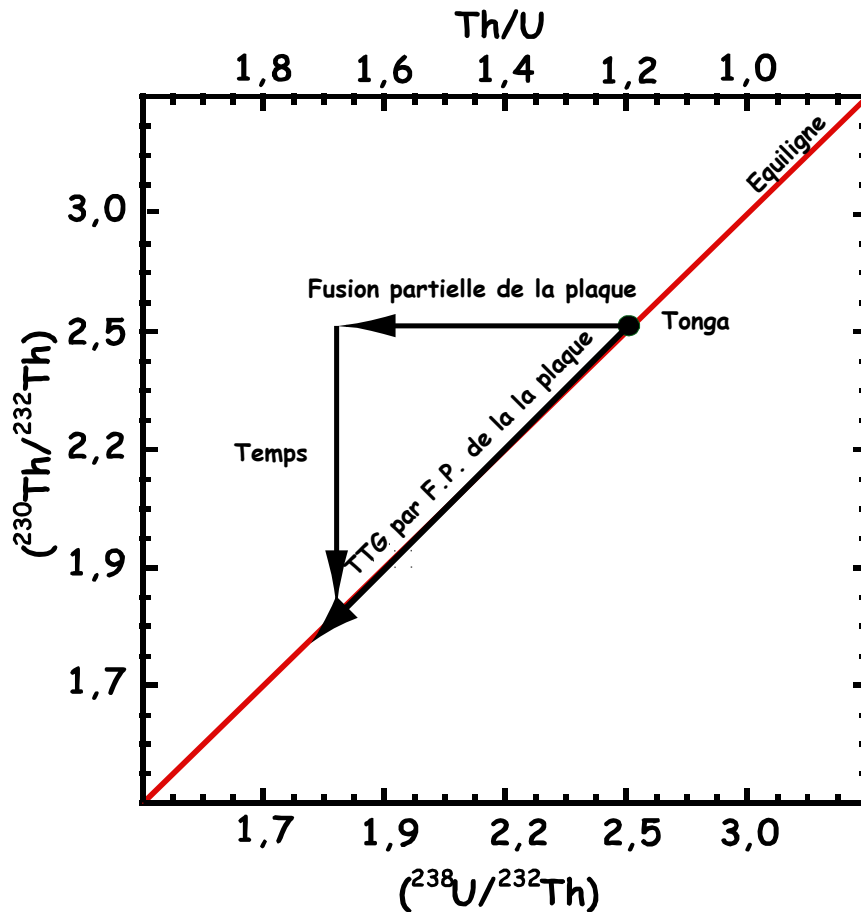


Figure III.B.3.4.4.a : Diagramme isochrone ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en fonction de ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) et de Th/U . Les effets de la fusion partielle d'un metabasalte à l'équilibre sont notés par une flèche horizontale.

III.B.4 – L'apport des déséquilibres radioactifs

Depuis le début de l'utilisation des déséquilibres radioactifs des séries de l'uranium dans l'étude des laves d'arc, de nombreuses études se sont attachées soit à tenter de contraindre un arc dans son ensemble (voir la revue de Turner et al., 2003, table 1 pour un point de vue récent), soit à comprendre la pétrogenèse responsable de la formation des laves d'un volcan donné. Cet outil permet à la fois de contraindre les sources (manteau + fluides (SVZ cf. Sigmarsson et al., 1990, 2002 et cette étude, par exemple), les processus (fusion partielle ou cristallisation fractionnée (exemple de AVZ cf. Sigmarsson et al., 1998 par exemple) et le temps (temps de remontée très court des magmas contraint pas les déséquilibres $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$). Dans le cas de la SVZ, par exemple, les excès corrélés de ^{238}U et ^{226}Ra par rapport à Th, couplés avec le rapport $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$, permettent de montrer que les fluides

ont un rôle important dans la pétrogenèse des laves de cet arc (Sigmarsson et al., 1990, 2002). A cette échelle globale d'observation et d'interprétation des résultats de déséquilibre peut s'ajouter une échelle plus régionale. Par exemple les déséquilibres peuvent refléter les conditions géodynamiques particulières responsables de la formation de magmas, comme dans le cas des volcans Villarrica et Llaima dont les excès en ^{238}U par rapport à ^{230}Th (et dans une moindre mesure ceux de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th) corrèlent avec une activité plus intense du volcanisme (plus de fluides donc plus de magma formé donc plus d'éruptions) et un contexte géodynamique particulier (subduction d'une zone de fracture ?). Il est même possible d'ajouter l'échelle locale à ces observations. En effet, comme nous avons pu le voir dans le cas du Guagua Pichincha, par exemple, dont les déséquilibres varient dans le temps, une étude fine des déséquilibres peut conduire à mieux appréhender l'évolution d'un volcan au cours du temps. En résumé, les déséquilibres des séries de l'uranium, en contexte de subduction permettent plusieurs échelles d'observation, de l'arc dans son ensemble au volcan en particulier, et d'affiner les contraintes liées à la pétrogenèse des laves de la source jusqu'aux processus de surface.

Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse étaient de comprendre en partie l'impact des périodes de réchauffement et de déglaciation en Islande sur le volcanisme et de contraindre le volcanisme d'arc à diverses échelles, par le biais d'analyses précises des déséquilibres radioactifs des séries de l'uranium. Pour ce faire et obtenir des données de la plus grande qualité possible, les techniques analytiques, aussi bien au niveau de la spectrométrie de masse à thermo-ionisation avec, par exemple, l'optimisation des analyses du rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), que de la chimie avec l'amélioration de la purification du radium ou la mise en place d'un protocole d'attaque unique en amont des chimies spécifiques, ont été optimisées. Les données ainsi acquises, sur les deux axes de cette thèse, ont été discutés pour mener aux conclusions suivantes.

Nous avons montré qu'il était possible de contraindre l'évolution des glaciations sur la péninsule de Reykjanes et l'île d'Heimaey en Islande par l'étude du système ^{238}U - ^{230}Th . Les datations de coulées de lave de la péninsule de Reykjanes et de l'île d'Heimaey en appliquant une méthode de datation originale basée sur un objet géologique particulier, les veines de ségrégation, mais également en utilisant la décroissance radioactive du thorium à partir d'une source unique, permettent de contraindre dans le temps des périodes de réchauffement et de fonte du glacier. Ainsi, le volcanisme, qui a enregistré dès le commencement, la dernière déglaciation, est également le témoin d'épisodes de réchauffement au cours de la période de glaciation (exemple de Vatnsheidi, bouclier picritique âgé de 22.000 ans) ou, peut être, du début de la déglaciation précoce au nord de l'île d'Heimaey avec l'éruption de Klif il y a près de 13.000 (quelques milliers d'années avant la fin de la glaciation de Würm). De plus, la confirmation de l'âge de l'excursion magnétique de Skálamælifell, qui a bien enregistré la même excursion magnétique que l'excursion de Laschamp-Olby, permet, puisque cette coulée est certainement sous-glaciaire, de contraindre l'étendue et l'épaisseur du glacier il y a environ 50.000 ans. Les âges donnés pour les coulées sont encore porteurs d'une erreur assez importante, en particulier dans le cas de la datation par le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et il suffirait, pour mieux les connaître, de systématiser les analyses des différentes éruptions holocènes de la péninsule de Reykjanes, pour confirmer l'hypothèse d'une source unique pour les laves de cette péninsule et améliorer la sensibilité de la méthode.

Dans un deuxième temps nous avons montré la puissance du déséquilibre dans l'approche du magmatisme d'arc. En effet, cette technique permet de discuter finement des processus et sources responsables du volcanisme à des échelles variables. La continuation du

travail de Sigmarsson et co-auteurs (1990, 1998) sur les segments de la AVZ et de la SVZ par l'ajout de l'étude des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) a permis de montrer que le temps de remontée des magmas dans ces zones volcaniques se fait rapidement après la fusion partielle (moins de 8.000 ans), les excès de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th étant presque systématiquement conservés. En nous penchant également plus avant sur les éruptions des volcans les plus actifs de la SVZ (Villarrica et Llaima) nous avons également pu montrer que l'activité volcanique en contexte de subduction est directement liée à la quantité de fluide ajoutée. Ainsi les déséquilibres (plus forts excès de ^{238}U par rapport à ^{230}Th et dans une moindre mesure, de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th) sont directement liés au contexte tectonique en profondeur, et l'ajout de fluide caractérisé par ces excès est le reflet en surface de la subduction d'une zone de fractures riche en eau. Enfin l'étude détaillée de deux volcans, le premier, Nevado de Longavi dans la SVZ et le second, Guagua Pichincha dans la NVZ, a démontré que les déséquilibres peuvent témoigner de l'évolution d'un volcan. Dans le cas du premier, même si le modèle reste à contraindre par l'étude d'autres systèmes isotopiques, on peut avancer l'hypothèse d'une source unique ayant subi des taux de fusion différents et des taux de cristallisation variables, conduisant à des signaux particuliers (déficits, excès et équilibre dans les différentes laves d'un même volcan) dans le système ^{238}U - ^{230}Th . Dans le cas du second, un volcan dont les éruptions produisent des laves adakitique, nous avons pu paramétrer la source et montrer que des adakites pouvaient être formées par fusion partielle du coin de manteau hydraté et acquérir la signature particulière de ces laves par le fractionnement de grenat à haute température. De plus ils semblerait que la quantité fluides dans la source du Guagua Pichincha est de plus en plus importante dans les laves historiques vers le présent et que le risque d'éruption explosive de grande ampleur augmente.

Références Bibliographiques

A

- Allègre, C.J., 1968, ^{230}Th dating of volcanic rocks : a comment: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 5, p. 209-210.
- Allègre, C.J., and Condomines, M., 1982, Basalt genesis and mantle structure studied through Th-isotopic geochemistry: *Nature*, v. 299, p. 21-24.
- Allègre, C.J., and Minster, J.-F., 1978, Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 38, p. 1-25.
- Anderson, A.T., Swihart, G.H., Artioli, G., and Geiger, C., 1984, segregation vesicles, gas filter-pressing, and igneous differentiation: *J. Geol.*, v. 92, p. 55-72.
- Andrews, J.T., and Tedesco, K., 1992, Detrital carbonate-rich sediments, northwestern Labrador Sea; implications for ice-sheet dynamics and iceberg rafting (Heinrich) events in the North Atlantic: *Geology*, v. 20, p. 1087-1090.
- Annen, C., and Sparks, R.S.J., 2002, Effects of repetitive emplacement of basaltic intrusions on thermal evolution and melt generation in the crust: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 203, p. 937-955.
- Atherton, M.P., and Petford, N., 1993, Generation of sodium-rich magmas from newly underplated oceanic crust: *Nature*, v. 362, p. 144-146.

B

- Bailey, E.H., and Ragnarsdottir, K.V., 1994, Uranium and thorium solubilities in subduction zone fluids: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 124, p. 119-129.
- Barazangi, M., and Isacks, B.L., 1976, Spatial distribution of earthquakes and subduction of the Bazca plate beneath South America: *Geology*, v. 4, p. 686-692.
- Barberi, F., Ghigliotti, M., Macedonio, G., Orellana, H., Pareschi, M.T., and Rosi, M., 1992, Volcanic hazard assessment of Guagua Pichincha (Ecuador) based on past behaviour and numerical models: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 49, p. 53-68.
- Barberi, F., Macedonio, G., and Rosi, M., 1989, Evaluaton of volcanic hazard based on past behavior and numerical models for Guagua Pichincha (Ecuador), *Continental magmatism; abstracts.*, p. 15.
- Bard, E., Hamelin, B., and Fairbanks, R.G., 1990, U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados; sea level during the past 130,000 years: *Nature*, v. 346, p. 456-458.
- Barragan, R., Geist, D., Hall, M., Larson, P., and Kurz, M., 1998, Subduction control on the composition of lavas from the Ecuadorian Andes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 154, p. 153-166.
- Bateman, H., 1910, Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations: *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, v. 15, p. 423-427.
- Beard, J.S., and Lofgren, G.E., 1991, Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3 and 6.9 kb.: *J. Pet.*, v. 32, p. 365-401.
- Beate, B., Monzier, M., Spikings, R., Cotten, J., Silva, J., Bourdon, E., and Eissen, J.-P., 2001, Mio-Pliocene adakite generation related to flat subduction in southern Ecuador : the Quimsacocha volcanic center: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 192, p. 561-570.
- Berlo, K., Turner, S.P., Blundy, J.D., and Hawkesworth, C.J., 2004, The extent of U-series disequilibria produced during partial melting of the lower crust with implications for the formation of the Mount St. helens dacites: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 148, p. 122-130.
- Bijwaard, H., and Sparkman, W., 1999, Tomographic evidence for a narrow whole mantle plume below Iceland: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 166, p. 121-126.

- Birck, J.L., 1986, precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb-Sr chronology: *Chem. Geol.*, v. 56, p. 73-83.
- Blundy, J.D., and Wood, B.J., 2003, Mineral-melt partitioning of uranium, thorium and their daughters, *in* Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., and Turner, S.P., eds., *Uranium-series geochemistry, Volume 52: Reviews in mineralogy and geochemistry*: Washington, Geochemical Society, Mineralogical society of America, p. 59-123.
- Bonhommet, N., and Zähringer, J., 1969, Paleomagnetism and potassium argon age determinations of the Laschamp geomagnetic excursion: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 6, p. 43-46.
- Bourdon, B., Joron, J.-L., and Allègre, C.J., 1999, A method for ^{231}Pa analysis by thermal ionization mass spectrometry in silicate rocks: *Chem. Geol.*, v. 157, p. 147-151.
- Bourdon, B., Langmuir, C.H., and Zindler, A., 1996, Ridge-hotspot interaction along the Mid-Atlantic Ridge between $37^{\circ}30'$ and $40^{\circ}30'\text{N}$: the U-Th disequilibrium evidence: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 142, p. 175-189.
- Bourdon, B., and Sims, K.W.W., 2003, U-series constraints on intraplate basaltic magmatism, *in* Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., and Turner, S.P., eds., *Uranium-series geochemistry, Volume 52: Reviews in mineralogy and geochemistry*: Washington, Geochemical Society, Mineralogical society of America, p. 125-174.
- Bourdon, B., Wöerner, G., and Zindler, A., 2000, U-series evidence for crustal involvement and magma residence times in the petrogenesis of Parí volcano, Chile: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 139, p. 458-469.
- Bourdon, B., Zindler, A., Elliott, T., and Langmuir, C.H., 1996, Constraints on mantle melting at mid-ocean ridges from global ^{238}U - ^{230}Th disequilibrium data: *Nature*, v. 384, p. 231-235.
- Bourdon, E., 1999, Conséquences pétrogénétiques de la subduction d'une ride aiséismique : l'exemple du volcanisme de la marge équatorienne: Brest, Université de Bretagne Occidentale.
- Bourdon, E., Eissen, J.-P., Gutscher, M.-A., Monzier, M., Hall, M.L., and J., C., 2003, Magmatic response to early aseismic ridge subduction : the Ecuadorian margin case (South America): *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 205, p. 123-138.
- Bourdon, E., Eissen, J.-P., Gutscher, M.-A., Monzier, M., Samaniego, P., Robin, C., Bollinger, C., and Cotten, J., 2002, Slab melting and slab melt metasomatism in the Northern Andean Volcanic Zone : adakites and high-Mg andesites from Pichincha volcano (Ecuador): *Bull. Soc. géol. France*, v. 173, p. 195-206.
- Bourdon, E., Eissen, J.-P., Monzier, M., Robin, C., Martin, H., Cotten, J., and Hall, M.L., 2002, Adakite-like lavas from Antisana volcano (Ecuador): evidence for slab melt metasomatism beneath the Andean Northern Volcanic Zone: *J. Pet.*, v. 43, p. 199-217.
- Bourgeois, O., Dauteuil, O., and Vliet-Lanoë, V., 1998, Peistocene subglacial volcanism in Iceland: tectonic implications: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 164, p. 165-178.
- Breddam, K., Kurz, M.D., and Storey, M., 2000, Mapping out the conduit of the Iceland mantle plume with helium isotopes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 176, p. 45-55.
- Brenan, J.M., Ryerson, F.J., and Shaw, H.F., 1998, The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium, and lithium during subduction: Experiments and models: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 62, p. 3337-3347.
- Brenan, J.M., Shaw, H.F., Ryerson, F.J., and Phinney, D.L., 1995, Experimental determination of trace-element partitioning between pargasite and a synthetic hydrous andesitic melt: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 135, p. 1-11.

—, 1995, Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace elements chemistry of mantle and deep crustal fluids: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 59, p. 3331-3350.

Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P., Ader, M., and Javoy, M., 2003, Massive recycling of nitrogen and other fluid-mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment : evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustrés nappe (western Alps, Europe): *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 215, p. 27-42.

C

Caroff, M., Maury, R.C., Cotten, J., and Clément, J.-P., 2000, Segregation structures in vapor-differentiated basaltic flows: *Bull. Volc.*, v. 62, p. 171-187.

Chabaux, F., Ben Othman, D., and Birck, J.L., 1994, A new Ra-Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks: *Chem. Geol.*, v. 114, p. 191-197.

Chabaux, F., Hémond, C., and Allègre, C.J., 1999, ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in the Lesser Antilles arc: implications for mantle metasomatism: *Chem. Geol.*, v. 153, p. 171-185.

Chen, J.H., Edwards, R.L., and Wasserburg, G.J., 1986, ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 80, p. 241-251.

Cohen, A.S., and O'Nions, R.K., 1991, Precise determination of femtogram quantities of radium by thermal ionisation mass spectrometry: *Anal. Chem.*, v. 61, p. 2705-2706.

Condomines, M., 1978, Age of the Olby-Laschamp polarity event: *Nature*, v. 276, p. 257-258.

—, 1981, Chronologie et géochimie du volcanisme récent : l'apport du déséquilibre radioactif ^{230}Th - ^{238}U : Paris, Université Paris VII.

Condomines, M., 1994, Comment on : "The volume and residence time of magma beneath active volcanoes determined by decay-series disequilibria methods": *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 122, p. 251-255.

Condomines, M., Gauthier, P.-J., and Sigmarsson, O., 2003, Timescales of magma chambers processes and dating of young volcanic rocks, *in* Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., and Turner, S.P., eds., *Uranium-series geochemistry, Volume 52: Reviews in mineralogy and geochemistry*: Washington, Geochemical Society, Mineralogical society of America, p. 125-174.

Condomines, M., Hémond, C., and Allègre, C.J., 1988, U-Th-Ra radioactive disequilibria and magmatic processes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 90, p. 243-262.

Condomines, M., Morand, P., and Allègre, C.J., 1981, ^{230}Th - ^{238}U disequilibria in historical lavas from Iceland: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 55, p. 393-406.

Condomines, M., and Sigmarsson, O., 1993, Why are so many arc magmas close to $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ radioactive equilibrium: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 4491-4497.

—, 2000, ^{238}U - ^{230}Th disequilibria and mantle melting processes : a discussion: *Chem. Geol.*, v. 162, p. 95-104.

D

Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Gundestrup, N.S., Hammer, J.E., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjornsdottir, A.E., Jouzel, J., and Bond, G., 1993, Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record: *Nature*, v. 364, p. 218-220.

Davidson, J.P., McMillan, N.J., Moorbath, S., Woerner, G., Harmon, R.S., and Lopez-Escobar, L., 1990,

- The Nevados de Payachata volcanic region (18 degree S/ 69 degree W, N. Chile); II, Evidence for widespread crustal involvement in Andean magmatism: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 105, p. 412-432.
- Davidson, J.P., Silva, S.L., Escobar, A., Feeley, T.C., and Bohrsen, W., 1990, Evaluation of magma sources for Central Andean volcanics: Chilean geologic congress 1991, v. Volume 1, Expanded abstracts, p. 347-349.
- Davies, J.H., 1999, The role of hydraulic fractures and intermediate-depth earthquakes in generating subduction zone magmatism: *Nature*, v. 398, p. 142-145.
- Defant, M.J., and Drummond, M.S., 1990, Derivation of some modern arc magmas by melting of young lithosphere: *Nature*, v. 347, p. 662-665.
- Demets, C., Gordon, R.G., Argus, D.F., and Stein, S., 1990, Current plate motion: *Geophys. J. Int.*, v. 101, p. 425-478.
- , 1994, Effect of recent revisions to the geomagnetic time scale on estimates of current plate motions: *Geoph. Res. Lett.*, v. 21, p. 2191-2194.
- Deruelle, B., 1982, Petrology of the Plio-Quaternary volcanism of the south-central and meridional Andes: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 14, p. 77-124.
- Deschamps, P., Doucelance, R., Ghaleb, B., and Michelot, J.-L., 2003, Further investigations on optimized tail correction and high-precision measurement of uranium isotopic ratios using multi-collector ICP-MS: *Chem. Geol.*, v. 201, p. 141-160.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Joron, J.L., and Dupré, B., 2003, U-Th-Pa-Ra study of the Kamchatka arc: new constraints on the genesis of arc lavas: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 67, p. 2857-2877.
- Drummond, M.S., and Defant, M.J., 1990, A model for trondhjemitic-tonalite-dacite genesis and crustal growth via slab melting : archean to modern comparisons: *J. Geophys. Res.*, v. 95, p. 21503-21521.

E

- Edwards, R.L., Chen, J.H., and Wasserburg, G.J., 1986-1987, ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 81, p. 175-192.
- Eiriksson, J., Geirsdottir, A., and Simonarson, L.A., 1991, A review of the late Pleistocene stratigraphy of Reykjavik, Iceland: *Quaternary International*, v. 10-12, p. 143-190.
- Eiriksson, J., Simonarson, L.A., Knudsen, K.L., and Kristensen, P., 1997, Fluctuations of the Weichselian ice sheet in SW Iceland; a glaciomarine sequence from Sudurnes, Seltjarnarnes: *Quaternary Science Reviews*, v. 16, p. 221-240.
- Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., White, W.M., and Bourdon, B., 1997, Elemental fluxes from subducted slab to juvenile crust at the Mariana Arc: *Journal of Geophysical Research*, v. 102, p. 14991-15019.

F

- Feininger, T., and Seguin, M.K., 1983, Simple Bouguer gravity anomaly field and the inferred crustal structure of continental Ecuador: *Geology*, v. 11, p. 40-44.
- Fitton, J.G., Saunders, A.D., Norry, M.J., Hardarson, B.S., and Taylor, R.N., 1997, Thermal and chemical structure of the Iceland plume: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 153, p. 197-208.
- Furman, T., Frey, F.A., and Park, K.-H., 1991, Chemical constraints on the petrogenesis of mildly alkaline lavas from Vestmannaeyjar, Iceland: the Eldfell (1973) and Surtsey (1963-1967) eruptions:

Contrib. Mineral. Petrol., v. 109, p. 19-37.

G

- Garrison, J.M., and Davidson, J.P., 2003, Dubious case for slab melting in the Northern Volcanic Zone of the Andes: *Geology*, v. 31, p. 565-568.
- Gee, M.A., Taylor, R.N., Thirlwall, M.F., and Murton, B.J., 1998, Glacioisostasy controls chemical and isotopic characteristics of tholeiites from the Reykjanes Peninsula, SW Iceland: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 164, p. 1-5.
- Gee, M.A.M., 1998, Crustal processes: major controls on Reykjanes peninsula lava chemistry, SW Iceland: *J. Pet.*, v. 39, p. 819-839.
- Gerbe, M.-C., Gourgaud, A., Sigmarsson, O., Harmon, R.S., and Provost, A., 1992, Mineralogical and geochemical evolution of the 1982-1983 Galunggung eruption (Indonesia). *Bull. Volc.*, v. 54, p. 284-298.
- Gill, J., 1981, *Orogenic andesites and plate tectonics*, Springer-Verlag, 390 p.
- Gill, J., and Williams, R., 1990, Th isotope and U-series studies of subduction related volcanic rocks.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 54, p. 1427-1442.
- Goff, F., 1996, Vesicle cylinders in vapor-differentiated basalt flows: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 71, p. 167-185.
- Goldstein, S.J., Murrell, M.J., Janecky, D.R., Delaney, J.R., and Clague, D.A., 1991, Geochronology and petrogenesis of MORB from the Juan de Fuca and Gorda ridges by (super 238) U- (super 230) Th disequilibrium: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 107, p. 25-41.
- Goldstein, S.J., Murrell, M.T., and Janecky, D.R., 1989, Th and U isotopic systematics of basalts from the Juan de Fuca and Gorda ridges by mass spectrometry: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 96, p. 134-146.
- Green, N.L., and Harry, D.L., 1999, On the relationship between subducted slab age and arc basalt petrogenesis, Cascadia subduction system, North America: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 171, p. 367-381.
- Gudmundsson, A., 1995, Infrastructure and mechanics of volcanic systems in Iceland: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 64, p. 1-22.
- Guillou, H., Singer, B.S., Laj, C., Kissel, C., Scaillet, S., and Jicha, B.R., 2004, On the age of the Laschamp geomagnetic excursion: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 227, p. 331-343.
- Gutscher, M.-A., Malavieille, J., Lallemand, S., and Collot, J.-Y., 1999, Tectonic segmentation of the North Andean margin : impact of the Carnegie Ridge collision: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 168, p. 255-270.
- Gutscher, M.-A., Maury, R., Eissen, J.-P., and Bourdon, E., 2000, Can slab melting be caused by flat subduction?: *Geology*, v. 28, p. 535-538.

H

- Habfast, K., 1997, Advanced isotope ratio mass spectrometry I: magnetic isotope ratio mass spectrometers, *in* Platzner, I.T., ed., *Modern isotope ratio mass spectrometry*, Volume 145: Chemical analysis: Chichester, John Wiley and sons, p. 11-82.
- Hardarson, B.S., and Fitton, J.G., 1991, Increased mantle melting beneath Snæfellsjökull volcano during late Pleistocene deglaciation: *Nature*, v. 353, p. 62-64.
- Harmon, R.S., Barreiro, B.A., Moorbath, S., Hoefs, J., Francis, P.W., Thorpe, R.S., Deruelle, B., McHugh,

- J., and Viglino, J.A., 1984, Regional O-, Sr-, and Pb-isotope relationships in late Cenozoic calc-alkaline lavas of the Andean Cordillera.: *Journal of the Geological Society of London*, v. 141, p. 803-822.
- Harvey, B.G., 1962, *Introduction to nuclear physics and chemistry*: New Jersey, Prentice Hall Inc.
- Hawkesworth, C., Turner, S., Peate, D., McDermott, F., and Van Calsteren, P., 1997, Elemental U and Th variations in island arc rocks : implications for U-series isotopes: *Chem. Geol.*, v. 139, p. 207-221.
- Hawkesworth, C.J., Norry, M.J., Roddick, J.C., Baker, M.B., Francis, P.W., and Thorpe, R.S., 1979, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, and incompatible element variations in calc-alkaline andesites and plateau lavas from South America: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 42, p. 45-57.
- Hay, W.W., 1998, Detrital sediment fluxes from continents to oceans: *Chem. Geol.*, v. 145, p. 287-323.
- Heinrich, H., 1988, Origin and consequences of Cyclic Ice Rafting in the northeast Atlantic Ocean during the last 130.000 years: *Quaternary research*, v. 29, p. 142-152.
- Helz, R.T., 1980, Crystallization history of Kilauea Iki lava lake as seen in drill core recovered in 1967-1979: *Bull. Volc.*, v. 43-4, p. 675-701.
- Helz, R.T., Kirschenbaum, H., and Marinenko, J.W., 1989, Diapiric transfer of melt in Kilauea Iki lava lake, Hawaii: a quick, efficient process of igneous differentiation: *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 101, p. 578-594.
- Hemond, C., Arndt, N.T., and Lichtenstein, U., 1993, The heterogeneous Iceland mantle plume: Nd-Sr-O isotopes and trace element constraints.: *J. Geophys. Res.*, v. 98, p. 15833-15850.
- Hemond, C., Condomines, M., Fourcade, S., Allègre, C.J., Oskarsson, N., and Javoy, M., 1988, Thorium, strontium and oxygen isotopic geochemistry in recent tholeiites from Iceland: crustal influence on mantle-derived magmas: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 87, p. 273-285.
- Hickey, R.L., Frey, F.A., and Gerlach, D.C., 1986, Multiple sources for basaltic arc rocks from Southern Volcanic Zone of the Andes (34° - 41°S); trace element and isotopic evidence for contribution from subducted oceanic crust, mantle, and continental crust: *Journal of Geophysical Research*, v. 91, p. 5963-5983.
- Hildreth, W., and Moorbath, S., 1988, Crustal contribution to arc magmatism in the Andes of central Chile: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 98, p. 455-489.
- Hjartarson, A., 1989, The ages of the Fossvogur layers and the Alftanes end-moraine, SW-Iceland: *Jökull*, v. 39, p. 21-31.
- Hofmann, A.W., 1988, Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 90, p. 297-314.
- , 1998, Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism: *Nature*, v. 385, p. 219-229.
- Hörmann, P.K., and Pichler, H., 1982, geochemistry, petrology and origin of the cenozoic volcanic rocks of the Northern Andes in Ecuador: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 12, p. 259-282.
- Horowitz, E.P., Dietz, M.L., and Fischer, D.E., 1991, Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether: *Anal. Chem.*, v. 63, p. 522-525.

I

- Ishikawa, T., and Nakamura, E., 1994, Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes: *Nature*, v. 370, p. 205-208.
- Ito, E., Harris, D.M., and Anderson, A.T.J., 1983, Alteration of oceanic crust and geologic cycling of

chlorine and water: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 1613-1624.

Iwamori, H., 2004, Phase relations of peridotites under H₂O-saturated conditions and ability of subducting plates for transportation of H₂O: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 227, p. 57-71.

J

Jahn, B.M., Glikson, A.Y., Peucat, J.J., and Hickman, A.H., 1981, REE geochemistry and isotopic data of Archaean silicic volcanics and grabitoids from the Pilbara Block, western Australia: implication for the early crustal evolution: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 45, p. 1633-1652.

Jakobsson, S.P., 1972, Chemistry and distribution pattern of recent basaltic rocks in Iceland: *Lithos*, v. 5, p. 365-386.

—, 1973, Petrology of mugearite-hawaiite; early extrusives in the 1973 Heimaey eruption, Iceland: *Lithos*, v. 6, p. 203-214.

Jakobsson, S.P., 1979, Petrology of recent basalts of the eastern volcanin zone, Iceland: *Acta Naturalia Islandica*, v. II, p. 103 pp.

Jakobsson, S.P., Jonsson, J., and Shido, F., 1978, Petrology of the western Reykjanes Peninsula, Iceland: *J. Pet.*, v. 19, p. 669-705.

James, D.E., Brooks, C., and Cuyubamba, A., 1976, Andean Cenozoic volcanism: magma genesis in the light of strontium isotopic composition and trace-element geochemistry: *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 87, p. 592-600.

Jellinek, M.A., and Kerr, R.C., 2001, Magma dynamics, crystallization, and chemical differentiation of the 1959 Kilauea Iki lava lake, Hawaii, revisited: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 110, p. 235-263.

Johannesson, H., and Saemundsson, K., 1995, Aldursgreining a Skeljum i Njardvikurheidi: *Natturufraedingurinn*, v. 65, p. 107-111.

Johnson, K.T.M., 1994, Experimental cpx/ and garnet/melt partitioning of REE and other trace elements at high pressures; petrogenetic implications.: *Min. Mag.*, v. 58, p. 454-455.

Jones, S.M., 2003, Test of a ridge-plume interaction model using oceanic crustal structure around Iceland: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 208, p. 205-218.

Jonsson, J., 1983, On the geomorphology and past glaciation of Storöya, Svalbard: *Geografiska Annaler. Series A: Physical Geography*, v. 65, p. 1-17.

Jull, M., Kelemen, P.B., and Sims, K.W.W., 2002, Consequences of diffuse and channelled porous migration on uranium series disequilibria.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66, p. 4133-4148.

Jull, M., and McKenzie, D., 1996, The effect of deglaciation on mantle melting beneath Iceland: *Journal of Geophysical Research*, v. 101, p. 21815-21828.

K

Kamber, B.S., Ewart, A., Collerson, K.D., Bruce, M.C., and McDonald, G.D., 2002, Fluid-mobile trace element constraints on the role of slab melting and implications for Archean crustal growth models: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 144, p. 38-56.

Kay, R.W., 1978, Aleutian magnesian andesites : melts from subducted Pacific Ocean crust.: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 4, p. 117-132.

Kelemen, P.B., Yogodzinski, G.M., and Scholl, D.W., 2004, Along-strike variation in lavas of the Aleutian island arc: Implications for the genesis of high Mg# andesite and the continental crust, AGU Monograph Series (*in* Eiler, J., ed., Inside subduction factory, Volume 138, AGU, p. 324.

- Kempton, P.D., Fitton, J.G., Saunders, A.D., Nowell, G.M., Taylor, R.N., Hardarson, B.S., and Pearson, G., 2000, The Iceland plume in space and time: a Sr-Nd-Pb-Hf study of the north Atlantic rifted margin: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 117, p. 255-271.
- Kepezhinskas, P., Defant, M.J., and Drummond, M.S., 1996, Progressive enrichment of island arc mantle by melt-peridotite interaction inferred from Kamtchatka xenoliths: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, p. 1217-1229.
- Keppler, H., 1996, Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids: *Nature*, v. 380, p. 237-240.
- Kimball, K.L., and Gerlach, D.C., 1986, Sr isotopic constraints on hydrothermal alteration of ultramafic rocks in two oceanic fracture zones from the South Atlantic Ocean: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 78, p. 177-188.
- Klemme, S., Prowatke, S., Hametner, K., and Günther, D., 2005, Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 69, p. 2361-2371.
- Kokfelt, T.F., Hoernle, K., and Hauff, F., 2003, Upwelling and melting of the Iceland plume from radial variation of ^{238}U - ^{230}Th disequilibria in postglacial volcanic rocks.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 214, p. 167-186.
- Kristjansson, L., and Gudmundsson, A., 1980, Geomagnetic excursion in late-glacial basalt outcrops in south-western Iceland: *Geoph. Res. Lett.*, v. 7, p. 337-340.

L

- Lardièrre, D., 2004, Amélioration de la purification chimique du radium contenu dans des roches volcaniques par chromatographie. Mesures par spectrométrie de masse à source plasma et à source solide: Clermont-ferrand, Université Blaise Pascal, p. 43.
- LaTourette, T.Z., Kennedy, A.K., and Wasserburg, G.J., 1993, Thorium-Uranium fractionation by garnet : evidence for a deep source and rapid rise of oceanic basalts: *Science*, v. 261, p. 739-742.
- Laube, N., and Springer, J., 1998, Crustal melting by ponding of mafic magmas: a numerical model: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 81, p. 19-35.
- Lauver, L.A., and Müller, R.D., 1994, Iceland hotspot track: *Geology*, v. 22, p. 311-314.
- Levi, S., Audunsson, H., Duncan, R.A., Kristjansson, L., Gillot, J.-Y., and Jakobsson, S.P., 1990, Late Pleistocene geomagnetic excursion in Icelandic lavas: confirmation of the Laschamp excursion: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 96, p. 443-457.
- Lopez-Escobar, L., Vergara, M., and Frey, F.A., 1981, Petrology and geochemistry of lavas from Antuco Volcano, a basaltic volcano of the Southern Andes (37 degrees 25' S): *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 11, p. 329-352.
- Lowrie, A., and Hey, R., 1981, Geological and geophysical variations along the western margin of Chile near latitude 33° to 36°S and their relation to Nazca plate subduction, Nazca Plate; crustal formation and Andean convergence, Volume 154, Geological Society of America. Memoir, p. 741-754.
- Lundstrom, C.C., 2000, Models of U-series disequilibria generation in MORB; the effect of two scales of melt porosity: *Phys. Earth and Planet. Int.*, v. 121, p. 189-204.
- , 2003, Uranium-series disequilibria in Mid-ocean ridge basalts: observations and models of basalt genesis, in Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., and Turner, S.P., eds., *Uranium-series geochemistry*, Volume 52: Reviews in mineralogy and geochemistry: Washington,

- Geochemical Society, Mineralogical society of America, p. 175-214.
- Lundstrom, C.C., Hoernle, K., and Gill, J., 2003, U-series disequilibria in volcanic rocks from the Canary Islands: plume versus lithosphere melting: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 67, p. 4153-4177.
-
- M**
-
- Malhburg Kay, S., Ramos, V.A., and Marquez, M., 1993, Evidence in Cerro Pampa volcanic rocks for slab-melting prior to ridge-trench-collision in southern South Andes: *J. Geol.*, v. 101, p. 703-714.
- Manning, C.E., 2004, The chemistry of subduction zone fluids: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 223, p. 1-16.
- Marsh, B.D., 2002, On bimodal differentiation by solidification front instability in basaltic magmas, part 1: Basic mechanics: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66, p. 2211-2229.
- Marshall, M., Chauvin, A., and Bonhommet, N., 1988, Preliminary paleointensity measurements and detailed magnetic analyses of basalts from the Skalamaelifell excursion, southwest Iceland: *J. Geophys. Res.*, v. 93, p. 11681-11698.
- Martin, E., and Sigmarsson, O., 2005 (in press), Trondhjemitic and granitic melts formed by fractional crystallisation of an olivine tholeiite from Reykjanes Peninsula, Iceland: *Geological Magazine*.
- Martin, H., 1986, Effect of steeper Archean geothermal gradient on geochemistry of subduction-zone magmas.: *Geology*, v. 14, p. 753-756.
- , 1993, The mechanisms of petrogenesis of the Archean continental crust—Comparison with modern processes: *Lithos*, v. 30, p. 373-388.
- , 1999, Adakitic magmas : modern analogues of Archean granitoids: *Lithos*, v. 46, p. 411-429.
- Martin, H., Chauvel, C., and Jahn, B.M., 1983, Major and trace elements geochemistry and crustal evolution of Archean granodioritic rocks from eastern Finland.: *Precamb. Res.*, v. 21, p. 159-180.
- Martin, H., Smithies, R.H., Rapp, R.P., Moyen, J.-F., and Champion, D., 2005, An overview of adakite, tonalite–trondjemite–granodiorite (TTG), and sanukitoid: relationships and some implications for crustal evolution: *Lithos*, v. 79, p. 1-24.
- Marty, B., and Tolstikhin, T.N., 1998, CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes: *Chem. Geol.*, v. 145, p. 233-248.
- Mattsson, H., and Höskuldsson, A., 2003, Geology of the Heimaey volcanic centre, south Iceland: early evolution of a central volcano in a propagating rift?: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 127, p. 55-71.
- Maury, R.C., Sajona, F.G., Pubellier, M., Bellon, H., and Defant, M.J., 1996, Fusion de la croûte océanique dans les zones de subduction/collision récentes : l'exemple de Mindanao (Philippines): *Bull. Soc. géol. France*, v. 167, p. 549-595.
- McDermott, F., Elliott, T., van Calsteren, P., and Hawkesworth, C.J., 1993, Measurement of (super 230) Th/ (super 232) Th ratios in young volcanic rocks by single-sector thermal ionisation mass spectrometry: *Chem. Geol.*, v. 103, p. 283-292.
- McDermott, F., and Hawkesworth, C.J., 1991, Th, Pb and Sr isotope variations in young island arc volcanics and oceanic sediments: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 104, p. 1-15.
- McKenzie, D., 1985, ²³⁰Th-²³⁸U disequilibrium and the melting processes beneath ridge axes: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 162, p. 82-94.
- Monzier, M., Robin, C., Hall, M.L., Cotten, J., Mothes, P., Eissen, J.-P., and Samaniego, P., 1997, Les adakites d'Equateur : modèle préliminaire: *C. R. Acad. Sci.*, v. 324, p. 545-552.

Morris, J.D., Leeman, W.P., and Tera, F., 1990, The subducted component in island arc lavas; constraints from B-Be isotopes and Be systematics.: *Nature*, v. 344, p. 31-36.

Müntener, O., Kelemen, P.B., and Grove, T.L., 2001, The role of H₂O during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: an experimental study: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 141, p. 643-658.

N

Naranjo, J.A., and Stern, R.J., 1998, Holocene explosive activity of Hudson volcano, southern Andes: *Bull. Volc.*, v. 59, p. 291-306.

P

Palacz, Z.A., Freedman, P.A., and Walder, A.J., 1992, Thorium isotope ratio measurements at high abundance sensitivity using a VG 54-30, an energy-filtered thermal ionization mass spectrometer: *Chem. Geol.*, v. 101, p. 157-165.

Peacock, S., Rushmer, T., and Thompson, A.B., 1994, Partial melting of subducting oceanic crust: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 121, p. 227-244.

Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., van Casteren, P.W., Taylor, R.N., and Murton, B.K., 2001, ²³⁸U-²³⁰Th constraints on mantle upwelling and plume-ridge interaction along the Reykjanes ridge: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 187, p. 259-272.

Petford, N., and Gallagher, K., 2001, Partial melting of mafic (amphibolitic) lower crust by periodic influx of basaltic magma: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 193, p. 489-499.

Plank, T., and Langmuir, C.H., 1988, An evaluation of the global variations in the major element chemistry of arc basalts: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 90, p. 349-370.

—, 1998, The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle: *Chem. Geol.*, v. 145, p. 325-394.

Porcelli, D., and Swarzenski, P.W., 2003, The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater, *in* Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., and Turner, S.P., eds., *Uranium-series geochemistry, Volume 52: Reviews in mineralogy and geochemistry: Washington, Geochemical Society, Mineralogical society of America*, p. 317-361.

Proussevitch, A.A., and Sahagian, D.L., 1998, Dynamics and energetics of bubble growth in magmas; analytical formulation and numerical modeling: *J. Geophys. Res.*, v. 103, p. 18223-18251.

Prouteau, G., and Scaillet, B., 2003, Experimental constraints on the origin of the 1991 Pinatubo Dacite: *J. Pet.*, v. 44, p. 2203-2241.

Prouteau, G., Scaillet, B., Pichavant, M., and Maury, R.C., 1999, Fluid-present melting of ocean crust in subduction zones: *Geology*, v. 27, p. 1111-1114.

R

Ranero, C.R., Morgan, J.P., McIntosh, K., and Reichert, C., 2003, Bending-related faulting and mantle serpentinization at the Middle America trench: *Nature*, v. 425, p. 367-373.

Ranero, C.R., and Sallarès, V., 2004, Geophysical evidence for hydration of the crust and mantle of the Nazca plate bending at the north Chile trench: *Geology*, v. 32, p. 549-552.

Rapp, R.P., 1990, Vapor-absent partial melting of amphibolite/ eclogite at 8-32 kbar; implications for the origin and growth of the continental crust: Troy, USA, Rensselaer Polytechnic Institute.

Rapp, R.P., Watson, E.B., and Miller, C.F., 1991, Partial melting of amphibolite / eclogite and the origin

- of Archean trondhjemites and tonalites: *Precamb. Res.*, v. 51, p. 1-25.
- Rea, D.K., and Ruff, L.J., 1996, Composition and mass flux of sediment entering the world's subduction zones: Implications for global sediment budgets, great earthquakes, and volcanism: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 140, p. 1-12.
- Reagan, M.K., Sims, K.W.W., Erich, J., Thomas, R.B., Cheng, H., Edwards, R.L., Layne, G., and Ball, L., 2003, Time-scales of differentiation from mafic parents to rhyolite in North American continental arcs.: *J. Pet.*, v. 44, p. 1703-1726.
- Regelous, M., Collerson, K.D., Ewart, A., and Wendt, J.I., 1997, Trace element transport rates in subduction zones: evidence from Th, Sr, and Pb isotope data from Tonga-Kermadec arc lavas: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 150, p. 291-302.
- Richardson, C., and McKenzie, D., 1994, Radioactive disequilibria from 2D models of melt generation by plumes and ridges: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 128, p. 425-437.
- Richter, S., and Goldberg, S.A., 2003, Improved techniques for high accuracy isotope ratio measurement of nuclear materials using thermal ionization mass spectrometry: *Int. J. Mass Spec.*, v. 229, p. 181-197.
- Ringwood, A.E., 1974, The petrological evolution of island arc systems: *journal of the geological society of London*, v. 130, p. 183-204.
- Rodriguez, C., Selles, D., Dungan, M.A., Leeman, W.P., and Langmuir, C.H., 2005, Nevado de Longaví volcano (Chilean Andes, 36.2°S): The origin of adakitic magmas by fractional crystallization of amphibole-rich assemblages from water-rich parent magmas, 6th International Symposium on Andean Geodynamics (ISAG): Barcelona, p. 608-611.
- Roseblum, S., and Brownfield, K., 2000, Magnetic susceptibilities of minerals, USGS, p. 37.
- Rosholt, J., Doe, B., and Tatsumoto, M., 1966, Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles: *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 77, p. 987-1004.
- Rubin, K.H., Wheller, G.E., Tanzer, M.O., MacDougall, J.D., Varne, R., and Finkel, R., 1989, ^{238}U decay series systematics of young lavas from Batur volcano, Sunda arc: *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 38, p. 215-226.

S

- Saemundsson, K., 1986, Subaerial volcanism in the western North Atlantic, *in* Vogt, P.R., and Tucholke, B.E., eds., *The geology of North America, The western North Atlantic region, Volume M*, p. 69-85.
- Sajona, F.G., Bellon, H., Maury, R.C., Pubellier, M., Cotten, J., and Rangin, C., 1994, Magmatic response to abrupt changes in geodynamic settings: Pliocene-Quaternary calc-alkaline and Nb-enriched lavas from Mindanao (Philippines): *Tectonophysics*, v. 237, p. 47-72.
- Samaniego, P., Martin, H., Monzier, M., Robin, C., Fornari, M., Eissen, J.-P., and Cotten, J., 2005, Temporal evolution of magmatism in the Northern Volcanic Zone of the Andes: The geology and petrology of Cayambe volcanic complex (Ecuador): *J. Pet.*
- Samaniego, P., Martin, H., Robin, C., and Monzier, M., 2002, Transition from calc-alkalic to adakitic magmatism at Cayambe volcano, Ecuador: insights into slab melts and mantle wedge interactions: *Geology*, v. 30, p. 967-970.
- Schilling, J.G., 1973, Iceland mantle plume, geochemical evidence along Reykjanes Ridge.: *Nature*, v. 242, p. 565-571.
- Schmidt, A., and Poli, S., 1998, Experimentally based water budget for dehydrating slabs and

- consequences for arc magma generation: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 163, p. 361-379.
- Schmidt, M.W., and Poli, S., 1994, The stability of lawsonite and zoisite at high pressures; experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 124, p. 105-118.
- Searle, R.C., Keeton, J.A., Owens, R.B., White, R.S., Mecklenburgh, R., Parsons, B., and Lee, S.M., 1998, The Reykjanes Ridge : structure and tectonics of a hopt-spot-influenced, slow-spreading ridge, from multibeam bathymetry, gravity and magnetic investigations: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 160, p. 463-478.
- Selles, D., Rodriguez, C., Dungan, M.A., Naranjo, J.A., and Gardeweg, M., 2004, Geochemistry of Nevado de Longavi volcano (36.2°S): a compositional atypical arc volcano in the Southern Volcanic Zone of the Andes: *Revista Geologica de Chile*, v. 31, p. 293-315.
- Sen, C., and Dunn, T., 1994, Dehydration melting of a basaltic composition amphibolite at 1.5 and 2.0 GPa: implications for the origin of adakites: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 117, p. 394-409.
- Shannon, R.D., 1976, Systematic studies of interatomic distances in oxides, *in* Strens, R.G.J., ed., *The physics and chemistry of minerals and rocks*, p. 403-431.
- Shen, Y., Solomon, S.C., Bjarnason, I.T., and Wolfe, C.J., 1998, Seismic evidence for a lower mantle origin of the Iceland plume: *Nature*, v. 395, p. 62-65.
- Sheng, Z.Z., and Kuroda, P.K., 1986, Further studies on the separation of acid residues with extremely high $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios from Colorado Carnotite.: *Radiochimica Acta*, v. 40, p. 95-102.
- , 1986, Isotopic fractionation of uranium: extremely high enrichments of ^{234}U in the acid-residues of a Colorado carnotite: *Radiochimica Acta*, v. 39, p. 131-138.
- Sigmarsson, O., 1999, Habilitation à diriger des recherches.
- Sigmarsson, O., Chmieleff, J., Morris, J., and Lopez-Escobar, L., 2002, Origin of ^{226}Ra - ^{230}Th disequilibria in arc lavas from southern Chile and implications for magma transfer time: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 196, p. 189-196.
- Sigmarsson, O., Condomines, M., and Fourcade, S., 1992, A detailed Th, Sr and O isotope study of Hekla; differentiation processes in an Icelandic volcano.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 112, p. 20-34.
- Sigmarsson, O., Condomines, M., Morris, J.D., and Harmon, R.S., 1990, Uranium and ^{10}Be enrichments by fluids in Andean arc magmas: *Nature*, v. 346, p. 163-165.
- Sigmarsson, O., Hémond, C., Condomines, M., Fourcade, S., and Oskarsson, N., 1991, Origin of silicic magma in Iceland revealed by Th isotopes: *Geology*, v. 19, p. 621-624.
- Sigmarsson, O., Martin, H., and Knowles, J., 1998, Melting of a subducting oceanic crust from U-Th disequilibria in Austral Andean lavas: *Nature*, p. 566-569.
- Sigmundsson, F., and Einarsson, 1992, Glacio-isostatic crustal movements caused by historical volume change of the Vanajökull ice cap, Icelan: *Geoph. Res. Lett.*, v. 19, p. 2123-2126.
- Sigvaldason, G.E., Annertz, K., and Nilsson, M., 1992, Effect of glacier loading/deloading on volcanism: postglacial volcanic production rate of the Dyngjufjöll area, central Iceland: *Bull. Volc.*, v. 52, p. 358-392.
- Simkin, T., and Siebert, L., 1994, *Volcanoes of the world*: Penn, Hutchinson Ross Publ. Co., 347 p.
- Simonarson, L.A., 1979, On climatic changes in Iceland: *Jökull*, v. 29, p. 44-46.
- Slater, L., Jull, M., McKenzie, D., and Gronvöld, K., 1998, Deglaciation effects on mantle melting under Iceland: results from the northern volcanic zone: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 164, p. 151-164.

- Spiegelman, M., and Elliott, T., 1993, Consequences of melt transport for uranium series disequilibrium: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 118, p. 1-20.
- Stern, C.R., and Kilian, R., 1996, Role of the subducted slab, mantle wedge and continental crust in the generation of adakites from the Andean Austral Volcanic Zone: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 123, p. 263-281.
- Stern, R.J., 2004, Subduction initiation: spontaneous and induced: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 226, p. 275-292.
- , 2004, Active Andean volcanism: its geologic and tectonic setting: *Revista Geologica de Chile*, v. 31, p. 161-206.
- Stern, R.J., Futa, K., and Muehlenbachs, K., 1984, Isotope and trace element data for orogenic andesites from the austral Andes, *in* Harmon-R-S, and Barreiro, B.A., eds., *Andean magmatism; chemical and isotopic constraints*, p. 31-46.
- Stolper, E.M., and Newman, S., 1994, The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 121, p. 293-325.
- Swenson, J., Beck, S., and Zandt, G., 2000, Crustal structure of the Altiplano from broadband regional waveform modeling: implications for the composition of thick continental crust: *Journal of Geophysical Research*, v. 105, p. 607-621.

T

- Tatsumi, Y., 1986, Formation of volcanic front in subduction zones: *Geoph. Res. Lett.*, v. 13, p. 717-720.
- , 1989, Migration of fluid phases and genesis of basaltic magmas in subduction zones: *Journal of Geophysical Research*, v. 94, p. 4697-4707.
- Taylor, R.N., and McLennan, S.M., 1985, *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*: Boston, Blackwell Scientific., 312 p.
- , 1995, The geochemical evolution of the continental crust: *Rev. Geophys.*, v. 33, p. 241-265.
- Taylor, R.N., Thirlwall, M.F., Burton, B.J., Hilton, D.R., and Mary Gee, M.A., 1997, Isotopic constraints on the influence of the Iceland plume: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 148, p. E1-E8.
- Thirlwall, M.F., 2001, Inappropriate tail corrections can cause large inaccuracy in isotope ratio determination by MC-ICP-MS: *J. of Anal. Atom. Spect.*, v. 16, p. 1121-1125.
- Thomas, R.B., Hirschmann, M.M., Cheng, H., Reagan, M.K., and Edwards, R.L., 2002, ($^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$)-($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) of young mafic volcanic rocks from Nicaragua and Costa Rica and the influence of flux melting on U-series systematics of arc lavas: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66, p. 4287-4309.
- Thorarinsson, S., 1953, Some new aspects of the Grímsvötn problem: *J. Glaciology*, v. 4, p. 267-274.
- Thordarson, T., and Self, S., 1993, The Laki (Skaftar Fires) and Grímsvötn eruptions in 1783-1785: *Bull. Volc.*, v. 55, p. 233-263.
- , 1998, The Roza Member, Columbia river basalt group: a gigantic pahoehoe lava flow field formed by endogenous processes?: *J. Geophys. Res.*, v. 103, p. 27411-27445.
- Thorkelson, D.J., and Breitsprecher, K., 2005, Partial melting of slab window margins: genesis of adakitic and non-adakitic magmas: *Lithos*, v. 79, p. 25-41.
- Thorpe, R.S., Francis, P.W., and Callaghan, O.L., 1984, Relative roles of source composition, fractional crystallization and crustal contamination in the petrogenesis of Andean volcanic rocks, *in* Moorbath, S., Thompson, A.B., and Oxburgh, E.R., eds., *The relative contributions of mantle*,

- oceanic crust and continental crust to magma genesis, Volume 310: Series A: Mathematical and Physical Sciences, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, p. 675-692.
- Thorpe, R.S., Francis, P.W., Hammil, M., and Baker, M.B., 1982, The Andes, *in* Thorpe, R.S., ed., Andesites, p. 187-205.
- Thy, P., and Jakobsson, S.P., 1983, Co-existing glass and nepheline in an alkali basaltic lava from Iceland: a natural melting experiment with implications for the role of sodium- and potassium-bearing minerals in mantle processes, 3rd NATO advanced study institute on feldspars, feldspathoids and their paragenesis: Rennes.
- Treuil, 1973, Critères pétrologiques, géochimiques et structuraux de la genèse et de la différenciation des magmas basaltiques. Exemple de l'Afar, Orléans.
- Turner, S., Bourdon, B., Hawkesworth, C., and Evans, P., 2003, ^{226}Ra - ^{230}Th evidence for multiple dehydration events, rapid melt ascent and the time scale of differentiation beneath the Tonga-Kermadec island arc: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 179, p. 581-595.
- Turner, S.P., Bourdon, B., and Gill, J., 2003, Insights into magma genesis at convergent margins from U-series isotopes, *in* Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., and Turner, S.P., eds., Uranium-series geochemistry, Volume 52: Reviews in mineralogy and geochemistry: Washington, Geochemical Society, Mineralogical society of America, p. 255-315.
- Turner, S.P., Evans, P.J., and Hawkesworth, C.J., 2001, Ultrafast source-to-surface movement of melt at island arcs from ^{226}Ra - ^{230}Th systematics: *Science*, v. 292, p. 1363-1366.
- Turner, S.P., George, R.M.M., Dougal, A.J., Carpenter, N., and Hawkesworth, C.J., 2003, Case studies of plagioclase growth and residence times in island arc lavas from Tonga and the Lesser Antilles, and a model to reconcile discordant age information: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 214, p. 279-294.
- Turner, S.P., George, R.M.M., Evans, P.J., Hawkesworth, C.J., and Zellmer, G.F., 2000, Time-scales of magma formation, ascent and storage beneath subduction-zone volcanoes: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, v. 358, p. 1443-1464.

U

- Ulmer, P., and Müntener, O., 2005, Adakites formed by Garnet Fractionation at the Base of the Crust – An alternative Scenario supported by Field and Experimental Data, EGU: Vienna, Austria.
- Ulmer, P., and Trommsdorff, V., 1995, Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism.: *Science*, v. 268, p. 858-861.

V

- Van der Hilst, R., and Mann, P., 1994, Tectonic implications of tomographic images of subducted lithosphere beneath northwestern South America: *Geology*, v. 22, p. 451-454.
- Van Keken, P., 2003, The structure and dynamics of the mantle wedge: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 215, p. 323-338.
- Van Thournout, F., Hertogen, J., and Quevedo, L., 1992, Allochthonous terranes in northwestern Ecuador: *Tectonophysics*, v. 205, p. 205-221.
- van Westrenen, W., Blundy, J.D., and Wood, B.J., 1999, Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt: *Americ. Min.*, v. 84, p. 838-847.
- , 2001, High field strenght element/rare earth element fractionation during partial melting in the presence of garnet: Implication for identification of mantle heterogeneities: *G-cubed*, v. 2, p. 2000GC00133.

- , 2001, A predictive thermodynamic model of garnet-melt trace element partitioning: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 142, p. 219-²³⁴.
- Volpe, A.M., and Hammond, P.E., 1991, ²³⁸U-²³⁰Th-²²⁶Ra disequilibria in young Mount St. Helens rocks: time constraint for magma formation and crystallization: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 1991, p. 475-486.
- Volpe, A.M., Olivares, J.A., and Murrell, M.T., 1991, Determination of radium isotope ratios and abundances in geologic samples by thermal ionization mass spectrometry: *Anal. Chem.*, v. 63, p. 913-916.
- Von Huene, R., and Scholl, D.W., 1991, Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion, and the growth of continental crust: *Rev. Geophys.*, v. 29, p. 279-316.

W

- Webster, R.K., 1960, Mass spectrometric isotope dilution analysis, Chapter 7, *in* Smales, A.A., and Wager, R.L., eds., *Methods in geochemistry*: New-York, p. 202-246.
- Widom, E., Kepezhinskas, P., and Defant, M.J., 2003, The nature of metasomatism in the sub-arc mantle wedge: evidence from Re-Os isotopes in Kamchatka peridotite xenoliths: *Chem. Geol.*, v. 196, p. 283-306.
- Williams, R., Collerson, K.D., Gill, J., and Deniel, C., 1992, High Th/U ratios in subcontinental lithospheric mantle: mass spectrometric measurement of Th isotopes in Gaussberg lamproites: *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 111, p. 257-268.
- Williams, R., and Gill, J., 1989, Effects of partial melting on the uranium decay series: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 53, p. 1607-1619.
- Wolf, M.B., and Wyllie, P.J., 1994, Dehydration-melting of amphibolite at 10 kbar: effect of

Y

- Yokoyama, T., Kobayashi, K., Kuritani, T., and Nakamura, E., 2003, Mantle metasomatism and rapid ascent of slab components beneath island arcs: Evidence from ²³⁸U-²³⁰Th-²²⁶Ra disequilibria of Miyakejima volcano, Izu arc, Japan: *J. Geophys. Res.*, v. 108.

ANNEXES



ELSEVIER

Earth and Planetary Science Letters 196 (2002) 189–196

EPSL

www.elsevier.com/locate/epsl

Origin of ^{226}Ra – ^{230}Th disequilibria in arc lavas from southern Chile and implications for magma transfer time

O. Sigmarsson^{a,b,*}, J. Chmeleff^a, J. Morris^c, L. Lopez-Escobar^d

^a *Laboratoire Magmas et Volcans, Centre National de la Recherche Scientifique and Université Blaise Pascal, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France*

^b *Science Institute, University of Iceland, Dunhagi 3, 107 Reykjavik, Iceland*

^c *Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University, St. Louis, MO, USA*

^d *Magmatic Group, Instituto de Geología Económica Aplicada, Universidad de Concepción, Concepción, Chile*

Received 13 July 2001; received in revised form 10 December 2001; accepted 18 December 2001

Abstract

Improved understanding of mantle melting processes and melt transport requires knowledge of how fast magma is generated and transferred from source region to surface. The rate of magma transfer can in favorable cases be estimated from radioactive disequilibria between nuclides of the ^{238}U series. Young lavas from southern Chile, in which ^{238}U – ^{230}Th disequilibria have been measured [Sigmarsson et al., *Nature* 346 (1990) 163–165; Sigmarsson et al., *Nature* 394 (1998) 566–569], were analyzed for ^{226}Ra abundances. The disequilibrium between ^{226}Ra and ^{230}Th in these lavas is found to correlate with ^{238}U – ^{230}Th disequilibria and $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ [Morris et al., *Nature* 344 (1990) 31–36]. These correlations strongly suggest that the excess of ^{226}Ra over ^{230}Th is due to the addition of a slab-derived fluid to the magma source, since Ra and U are fluid-mobile elements and the cosmogenic ^{10}Be is most likely derived from the subducting Nazca plate beneath the Andes. The largest slab signature is observed in the lavas of Villarrica volcano, which is the most active volcano in South America. A model for subduction fluxing is discussed, in which the U series disequilibria in arc lavas will reflect the integrated dehydration process during metamorphism of the subducting plate and the metasomatized mantle, but be principally controlled by the latest hydrous mineral breakdown in the mantle wedge. Repeated precipitation and dehydration mineral reactions of the hydrated mantle could be the homogenization process of the slab input needed to explain the $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ – B/Be correlation for different arcs [Morris et al., *Nature* 344 (1990) 31–36]. The fact that excesses of ^{226}Ra and ^{238}U over ^{230}Th are correlated indicates that linear arrays on the $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ – $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ diagram are not isochrons reflecting time elapsed since a fluid addition but rather mixing lines between a fluid phase and melts. The ^{226}Ra – ^{230}Th disequilibrium in arc lavas suggests significantly shorter timescales for magma transfer, or less than 8000 years. This disequilibrium is consistent with minimum magma transfer rate through the mantle wedge on the order of 10 m/year. Finally, the correlations of $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ with $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ and $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ in Andean magmas imply that magma chamber residence time is of the same order of magnitude beneath the stratovolcanoes studied. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: uranium disequilibrium; Th-230/Ra-226; Be-10; Chile

* Corresponding author. Tel.: +33-4-7334-6720; Fax: +33-4-7334-6744.

E-mail address: olgeir@opgc.univ-bpclermont.fr (O. Sigmarsson).

1. Introduction

How fast magma is transferred from the mantle to the surface of the Earth is of importance for understanding the processes of partial mantle melting and melt transport. Melt could be transported slowly by percolation at mineral–grain interfaces or rapidly by channeled flow. Slow melt percolation is likely to cause the melt to react with surrounding mantle minerals leading to modification of its chemical composition. In contrast, fast transport of melt through fractures may well bring to the surface magma that still retains a compositional record of the magma source region. Radioactive disequilibria between nuclides of the U series can give constraints on the rate of melt transfer if the mechanism of fractionation between the nuclides can be assessed. Recent lavas from subduction zones frequently display radioactive disequilibria between ^{238}U and ^{230}Th (e.g. [1,2,4–15]). The most likely cause of ^{238}U activity excesses over ^{230}Th , or $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}) > 1$, is the addition to the magma source of slab-derived fluid phase in which U, but little Th, is readily partitioned. If such fluid addition is a single instantaneous event, then the age of the metasomatic addition and flux rates through the mantle wedge could be estimated [1,4–6]. More recent studies [7–10] also show large ^{226}Ra excesses over ^{230}Th

in very young arc lavas. Such excesses require Ra–Th fractionation within the last 8 ka, but firm evidence of how and where Ra is fractionated from Th is lacking. Interaction with hydrothermally altered crustal rock, partial mantle melting or addition of a very young fluid phase to the magma source region are but a few of the proposed processes. The importance of a fluid phase in transporting Ra to the magma source is emphasized by correlation between $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ and $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ and Ba/Th [9,10]. In order to discuss the origin of the ^{226}Ra – ^{230}Th disequilibria in arc lavas, we have analyzed lava samples from the austral and southern volcanic zones (AVZ and SVZ, respectively) of Chile, in which the cosmogenic ^{10}Be abundances (SVZ) and ^{238}U – ^{230}Th disequilibria (AVZ and SVZ) have already been measured [1,2].

2. Results

In Table 1, we present new results on ^{226}Ra abundances and improved $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ and $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ for the historic SVZ lavas and Recent adakites from the AVZ. The improved $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ were obtained by recounting the α activity of preexisting discs with electroplated Th and listed are in Table 1, the averages of the new

Table 1
Analytical results

	Austral Volcanic Zone				Southern Volcanic Zone							
Volcano:	Cook	Reclus	Aguilera	Viedma	Osorno	Mocho	Villarrica		Lonquimay	Antuco	N. Chillan	San Jose
Eruption age:	Holocene				1834	1864	1971	1985	1989	1853	1934	19th C
SiO ₂ (wt%)	60.0	65.8	64.0	64.6	53.0	58.8	52.5	53.1	58.5	50.2	65.6	62.5
Th (μg/g)	3.48	3.01	11.0	7.61	0.963	2.98	1.24	1.29	2.76	1.46	8.73	10.4
²³⁸ Th/ ²³² Th	0.880	0.823	0.730	0.667	0.733	0.838	0.886	0.880	0.874	0.815	0.826	0.884
2σ error	0.010	0.011	0.007	0.007	0.016	0.008	0.019	0.016	0.011	0.019	0.008	0.008
²³⁸ U/ ²³⁰ Th	0.789	0.931	0.930	0.909	1.31	1.06	1.23	1.22	1.10	1.02	0.962	1.07
Ra (pg/g)	0.357	0.303	0.990	0.609	0.103	0.336	0.216	0.215	0.315	0.152	0.785	1.03
²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th	1.05	1.10	1.11	1.08	1.32	1.21	1.41	1.38	1.17	1.15	0.98	1.01
2σ error	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03

The abundances of Th are from [1,2], except those for Villarrica 1985 and Lonquimay 1989 lavas which are new results. SiO₂ comes from [1,21,42]. Parentheses around nuclides denote radioactivity. The listed uncertainties on $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ reflect the propagation of the error on $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ and 0.5% and 1% relative standard errors on Th and Ra abundances, respectively. Correction for post-eruptional decay of ^{226}Ra is insignificant for samples from the SVZ, but unknown for Holocene volcanics of the AVZ. Further details of our analytical techniques are given in [41].

and published results [1,2]. Reproducibility of the ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) measurements is better than 1%. This procedure yields analytical precision similar to that of thermal ionization mass spectrometry (TIMS). The abundance of Ra was measured by isotope dilution and TIMS after chemical separation employing a modified procedure of Chabaux et al. [16]. Accuracy of Ra measurements was estimated for two samples by α -counting of ^{210}Po assumed to be in radioactive equilibrium with ^{210}Pb and ^{226}Ra . The difference between ^{226}Ra measured by TIMS and α -spectrometry was less than 1% in both cases. Repeated measurements of the Icelandic obsidian A-THO yield reproducibility better than 1.5% at 2σ for the Ra contents, but a conservative estimate of the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) reproducibility is 3% (2σ).

The ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) range from 0.98 to 1.41 in historic lava flows from the SVZ. Only the high-K hornblende andesite from San Jose and the dacite from Nevados de Chillan have ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) indistinguishable from unity. The San Jose volcano is the only one in our study that lies on an older and thicker continental crust, north of 37°S , and the composition of its lava has been modified by crustal contamination [1,17]. The adakites are thought to be very young given the historical eruption activity of the AVZ volcanoes on the South American plate, but little is known about recent activity at Cook Island on the Scotia plate (C. Stern, personal communication). Those from Viedma, Aguilera and Reclus (hereafter named AVZ adakites) have similar ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) and identical ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) equal to 1.10 whereas the sample from Cook has slightly lower ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) or 1.05, but significantly different ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$). The similarity of ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) in the AVZ adakites is taken to indicate a young age of these samples.

3. Discussion

Excess ^{226}Ra over ^{230}Th is thus observed in most samples of this study, and this enrichment is fairly well correlated with ^{238}U excess in the basalts and andesites of the SVZ, with the exception of the samples from San Jose and Nevados

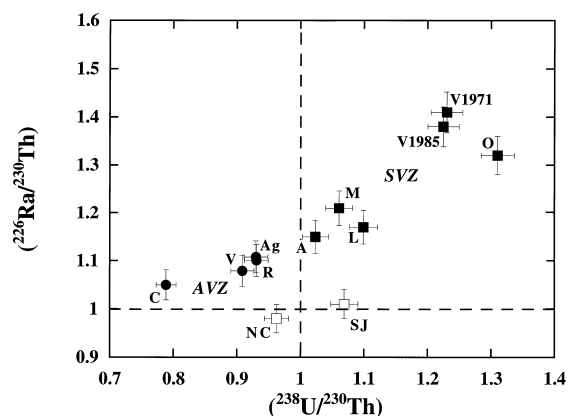


Fig. 1. Comparison of radioactive disequilibria between ^{226}Ra – ^{230}Th and ^{238}U – ^{230}Th in lavas from AVZ and SVZ. The fair correlation suggests that both Ra and U excesses over Th are related to a common and a recent fluid addition to the magma source of the SVZ. Three samples fall off the correlation. The andesite of San Jose (SJ; empty square) has been significantly affected by crustal contamination [1,17] whereas the evolved dacite from Nevados de Chillan (NC) may have had a prolonged magma chamber residence time, during which plagioclase crystallization can further lower the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$). The basalt from Osorno (O) is characterized by a relatively high ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$), due to low ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) which, together with elevated $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, is thought to reflect a different source composition beneath this volcano [1]. Other abbreviations are: C, V, R, Ag, A, M, L and V1971 and V1985 for Cook, Viedma, Reclus, Aguilera, Antuco, Mocho, Lonquimay and Villarica volcanoes, respectively.

de Chillan (Fig. 1). Moreover, the adakites from the AVZ fall on the extrapolation of the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$)–($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) array to lower values. This is a rather surprising result because of the different half-lives and chemical characteristics of ^{226}Ra and ^{238}U . Complications such as crustal contamination are not readily excluded from having affected the Nevados de Chillan dacite, but other processes can lower the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) in this evolved sample. For instance, crystallization of plagioclase will preferentially incorporate Ra relative to Th leading to decreasing ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) in the derived magma [18–20]. If such differentiation occur over a timescale longer than a few hundred years, the ^{226}Ra excess will also significantly decrease by radioactive decay. Prolonged magma differentiation is not expected for the adakites which all have relatively high Sr/Y [21], suggest-

ing a limited fractional crystallization of plagioclase.

3.1. Austral volcanic zone

The AVZ adakites have been suggested to originate from approximately 20% of partial melting of the subducting Antarctica plate, without a separate fluid phase addition [2]. In order to produce the observed $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ of 1.10 by 20% batch melting of an amphibolite in (^{226}Ra) – (^{230}Th) equilibrium, having a partition coefficient of Ra between eclogitic restite and melt (D_{Ra}) close to 0, the D_{Th} would have to be: $D_{\text{Th}} = F((^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}) - 1)/(1 - F) = 0.025$, where F is the melt fraction. If Th is principally hosted in garnet which comprises approximately 50% of an eclogitic residue, then D_{Th} between garnet and melt would be two times higher or close to 0.05. Indeed, such high garnet partition coefficient has recently been experimentally determined [22] to be in the range 0.013 to 0.32. Furthermore, to account for the measured $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}) = 0.92$ in the AVZ adakites [2], we calculate from the batch melting equation $D_{\text{U}} = 0.05$ between melt and solid residue, which is also well within experimental results [22,23]. Large degrees of amphibolite melting can thus fractionate Ra from Th, and Th from U, regardless of the presence or absence of accessory phases such as rutile [2], but only because of the relatively high partition coefficients for residual Ca-rich garnets and Al-rich pyroxenes [22,23]. In contrast, for a residue with Ca- and Al-poor garnet and clinopyroxene, respectively, no fractionation is expected between Ra and Th from a large degree of lherzolite melting. The ^{226}Ra – ^{230}Th disequilibrium results on the AVZ lavas are, therefore, consistent with the melting model of a subducted oceanic crust at the amphibolite–eclogite transition, for the generation of adakites.

3.2. Southern volcanic zone

The correlation of $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ and $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ in the SVZ strongly suggests that Ra and U were added concurrently to arc magmas or their sources, most likely with fluids, significantly less than 8000 years ago. Older fluid additions

cannot be detected by ^{226}Ra – ^{230}Th disequilibria due to the short half-life of ^{226}Ra (1600 years). A recent fluid phase would thus have high $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ and $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$, but the lower $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ and $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ values can be explained in several ways. Partial melt of the mantle, with ^{226}Ra and ^{230}Th close to equilibrium or with a small ^{226}Ra excess and a slight ^{238}U deficit over ^{230}Th , is one possibility. In that case the position of the adakites on the low Ra–U end of the correlation in Fig. 1 would be fortuitous. Another possibility is that the U series systematics are dominated by contributions from the subducted slab and that partial melts of the Nazca plate, or at least the metasediments, have similar U–Th–Ra characteristics as the AVZ adakites. Indeed, partial melts of subducted sediments from much older Western Pacific plates have been suggested to contribute to arc magma genesis [5,6].

A fair correlation between $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ and $(^{238}\text{U}/^{230}\text{Th})$ has been reported for the SVZ lavas that strongly suggests that ^{238}U excesses are derived, as ^{10}Be , from the subducted slab [1]. Excess ^{226}Ra over ^{230}Th should also correlate with $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ in

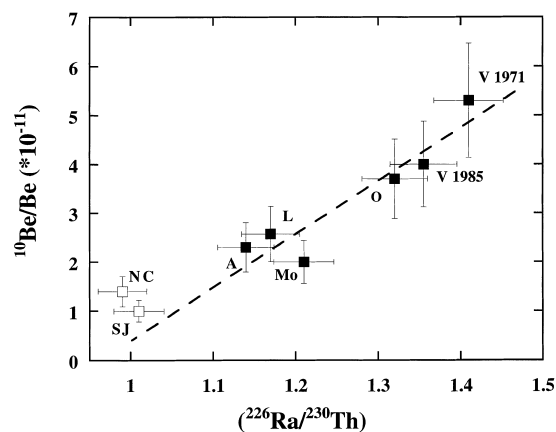


Fig. 2. Covariation of $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ and $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ in the SVZ lavas. The $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ are from [1,3], except the result for Lonquimay which is new. The regression line was calculated for the less evolved samples, excluding the dacite from Nevados de Chillan (NC) and the andesite of San Jose volcano (SJ). The equation for this line is: $^{10}\text{Be}/\text{Be} = 10.7 \times ((^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}) - 10.3)$, with a correlation coefficient (r) equal to 0.93. Thus, when $^{10}\text{Be}/\text{Be} = 0$, as expected for instance in mantle melt, the $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ is close to 1. In this case mantle melting would not fractionate between ^{226}Ra and ^{230}Th ; see text for further discussion. Same abbreviations as in Fig. 1.

the SVZ lavas and such a correlation is displayed in Fig. 2. This correlation clearly shows that Ra excesses and ^{10}Be are most likely added to the magma source region with a fluid derived from the subducted slab, because Ra is a very fluid-mobile element and the source of ^{10}Be is in the subducted sediments. However, it is not clear from the present results if the fluid transport from the slab occurs in a single or multiple events.

The amount of fluid is likely to be large in order to mobilize Be which appears to be relatively fluid immobile [24,25]. If most of the fluid, >95% as suggested by elevated $\delta^{11}\text{B}$ [26], originates from the altered basaltic portion of the slab, then the metasediment pile may be expected to be flushed with that fluid which could liberate ^{10}Be from the metasediments. Such a fluid liberation could happen in a single step as a result of breakdown of an abundant hydrous phase in the slab, or more likely progressively during subduction [27,28]. If fluid is added continuously from the slab into the mantle wedge, it will most likely react with the peridotite and form hydrous mantle phases such as epidote and amphibole that will be carried downward parallel to the slab [29–31]. During the downward convection of the metasomatized mantle, ^{238}U in hydrous minerals will produce ^{230}Th , and thus increasingly higher $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ in the hydrated mantle. In the same minerals, the activity of ^{226}Ra will be controlled by the amount added by fluids, production from ^{230}Th decay, and its fast disintegration due to its short half-life. At further depth, epidote and amphibole will be replaced by serpentine or Mg-rich chlorite, which are stable in ultramafic rocks down to a pressure corresponding to approximately 100–120 km depth beneath fore-arc volcanoes [29,30]. Breakdown of these hydrous minerals will generate the fluid phase that would carry simultaneously elements such as U, Ra, ^{10}Be , B, etc. further up and into hotter region of the mantle wedge, whereas Th, for instance, would remain relatively immobile [24,25]. It is important to note that U and Ra are stored with the fluid in the hydrous minerals and that breakdown of these minerals will liberate fluid containing both these elements, which is the very reason for the corre-

lation between excess U and Ra over Th in arc lavas.

The Ra and U excesses over Th in arc lavas will thus reflect the integrated dehydration process during the metamorphism of the subducting plate and the mantle wedge but be principally controlled by the latest hydrous mineral breakdown in the mantle. Such reprecipitation and dehydration may well be the homogenization process of the slab input beneath arc volcanoes suggested by the $^{10}\text{Be}/\text{Be}-\text{B}/\text{Be}$ correlations for particular arcs [3]. These same processes would also generate the frequently observed linear arrays for individual arc segments on the $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})-(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ diagram, where the fluid pole will be characterized by high $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ and $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$. Subsequent homogenization will take place if fluids accumulate to build up pressure for hydrofracturation [32], which in turn will lead to fast fluid transport that could provoke a large degree flux melting. Large melt fractions of lherzolitic mantle are expected to have $(^{226}\text{Ra}) = (^{230}\text{Th})$, because the estimated partition coefficients are small for these highly incompatible elements in mantle minerals. Indeed, the extrapolation of the correlation in Fig. 2 to a mantle value, or $^{10}\text{Be}/\text{Be} = 0$, gives $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ close to unity.

3.3. General implications for subduction fluxing

Recent lavas away from subduction zones may show Ra excesses due to mantle melting and, therefore, it is worth asking whether a model of subduction fluxing to create ^{10}Be enrichments and U excess, followed by subsequent melting to produce a Ra excess, can explain the Chilean data. In such a case, smaller degrees of mantle melting would generate larger Ra excesses in the resulting melt. It is, however, difficult to generate the positive correlation in Fig. 2 this way. If lavas with higher $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ (and U excess) are derived from source regions with a greater fluid contribution, and if the extent of mantle melting increases with increasing fluid content [35,36], then the larger Ra–Th fractionation would have to occur in lavas generated by larger degrees of mantle melting, rather than smaller degrees. As a matter of fact, the largest slab-derived fluid input is observed in

the lavas of the most active volcano of south Chile, namely Villarrica volcano.

A two-step fluid fluxing was proposed for Tonga lavas where an earlier fluid phase transported both U and Ra to the mantle several tens of thousand years ago, and a later very recent fluid transported only Ra but no U to the magma source [37]. However, the origin of a U-free fluid is unclear. If excesses of U and other fluid-mobile elements reflect fluid addition to the magma source beneath arcs, then these elements must be stored with the fluid phase in the hydrous minerals. Breakdown of these minerals due to increasing pressure and temperature will liberate a fluid phase containing the mobile elements, which is the very reason for the correlation between excess U and Ra over Th in several arc lavas. Differential transport of U and Ra during subduction fluxing must therefore be considered unlikely.

Covariation of excess Ra and U is not restricted to Chilean lavas but also has been observed in intra-oceanic arcs such as Lesser Antilles [9] and in less evolved lavas such as those from the Tonga–Kermadec arc [10]. A very recent fluid addition to the source of arc magmas seems therefore to be a general process. Note that the correlated enrichments of elements such as B, Ra and U with ^{10}Be , but not Th, in SVZ lavas appear to preclude the existence of subduction components that are a sediment melt plus a fluid from the altered basaltic crust (e.g. [6]). However, if ^{10}Be is driven off the metasediments by large amounts of fluids from the underlying metabasalts, then a sediment melt at a further depth in the subduction zone could well be ^{10}Be -poor. Indeed, the metasediment pile is likely to be water-saturated, and therefore apt to partial melting [33], as long as the altered basalts beneath the metasediments go through devolatilizing metamorphic reactions and liberate a fluid phase that fluxes the overlying sediments. Such a sediment melt may well have similar U series systematics as those of the AVZ adakites ([34] and Sigmarsson, in preparation). In fact, the U series systematics in arc lavas could be principally controlled by the subduction fluxing alone.

Time-integrated fluid transport during slab subduction and mantle hydration, and subsequent

metamorphic reactions in the mantle wedge, can explain not only the homogeneous fluid component inferred from $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ – B/Be relationships [3], but also the correlations between $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ and $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ in some arcs [4,12,13] and linear arrays of arc lavas on the $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ – $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ diagram. Dehydration of the metasomatized mantle, for instance when serpentine breaks down [30], liberates this well mixed fluid phase which is enriched in Ra and U as well as ^{10}Be relative to Th, which can cause partial melting at the wet solidus of the mantle peridotite. This interpretation suggests that the coupled Ra–U– ^{10}Be enrichments are due to fluid addition and wet mantle melting, with transit times less than 8 ka.

3.4. Timescales

In order to conserve excess Ra, formed either by slab melting in the case of the adakites or during fluid-induced melting of the mantle wedge, the melt is likely to be transported quickly to surface or magma chambers, possibly via magma fracturing [32]. If any interaction with the mantle or the crust occurs, such as in a melting–assimilation–storage–homogenization process [17], it must be very rapid and have a limited dilution effect on the signature of the subducted component. Moreover, the fact that excess Ra correlates with geochemical variables, such as excess ^{10}Be with a longer half-life (1.5 Ma), strongly indicates that magma chamber residence time is likely to be of the same order of magnitude beneath the large composite volcanoes of the SVZ, whereas a significantly different residence time would destroy the correlation. The time of transfer through the magma chambers could then be estimated by analyzing ^{226}Ra – ^{230}Th disequilibria in more primitive basalts that are erupted through eccentric cones in between the large Andean stratovolcanoes.

How fast magma is transferred through the mantle wedge can be estimated from the Ra–Th disequilibria if its origin is at or close to the subducting slab. Equilibrium between ^{226}Ra and ^{230}Th will be reached after approximately 5 times the half-life of Ra, or 8000 years, but the significant Ra excesses observed in arc volcanics suggest

shorter timescales, perhaps closer to 1000 years. The vertical distance from the subducted crust to the volcanic front is on average not far from 100 km, which gives magma transfer rates on the order of 10–100 m/year. Such rapid magma transfer rates are important for estimates of element fluxes [38] through the mantle wedge, since the degree of mantle or crustal interaction is severely constrained by the short time available. Finally, rapid magma transfer is better explained by channeled flow rather than by much slower mineral–grain percolation which is of importance in revealing the mantle melting processes [39–41].

4. Conclusion

The correlation between ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) and $^{10}\text{Be}/\text{Be}$ in historical lavas from the SVZ of Chile strongly suggests that the ^{226}Ra excesses over ^{230}Th are related to subduction fluxing. This fluxing most likely occurs in several stages during which the composition of the slab-derived fluid is homogenized. Magma transfer time from the source to surface is short compared to the 1600 years half-life of ^{226}Ra .

Acknowledgements

We are grateful to C. Stern and R. Kilian for supplying the AVZ samples, P. Schiano and P.-J. Gauthier for discussions. Reviews by F. Chabaux, M. Reid and S. Turner are acknowledged. This work was supported in part by the PNRN program of INSU (CNRS) and L.L.E. acknowledges the support given by FONDECYT 800-0006.[AH]

References

- [1] O. Sigmarsson, M. Condomines, J.D. Morris, R.S. Harmon, Uranium and ^{10}Be enrichments by fluids in Andean arc magmas, *Nature* 346 (1990) 163–165.
- [2] O. Sigmarsson, H. Martin, J. Knowles, Melting of a subducting oceanic crust from U–Th disequilibria in austral Andean lavas, *Nature* 394 (1998) 566–569.
- [3] J.D. Morris, W.P. Leeman, F. Tera, The subducted component in island arc lavas constraints from Be isotopes and B–Be systematics, *Nature* 344 (1990) 31–36.
- [4] J.B. Gill, J.D. Morris, R.W. Johnson, Timescale for producing the geochemical signature of island arc magmas: U–Th–Po and B–Be systematics in recent Papua New Guinea lavas, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993) 4269–4283.
- [5] S. Turner, C. Hawkesworth, Constraints on flux rates and mantle dynamics beneath island arcs from Tonga–Kermadec lava geochemistry, *Nature* 389 (1997) 568–573.
- [6] T. Elliot, T. Plank, A. Zindler, W. White, B. Bourdon, Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc, *J. Geophys. Res.* 102 (1997) 14991–15019.
- [7] J.B. Gill, R.W. Williams, Th isotope and U-series studies of subduction-related volcanic rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54 (1990) 1427–1442.
- [8] S.K. Clark, M.K. Reagan, T. Plank, Trace element and U-series systematics for 1963–65 tephra from Irazú Volcano, Costa Rica: implications for magma generation processes and transit times, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 2689–2699.
- [9] F. Chabaux, C. Hémond, C.J. Allègre, ^{238}U – ^{230}Th – ^{226}Ra disequilibria in the Lesser Antilles arc: implications for mantle metasomatism, *Chem. Geol.* 153 (1999) 171–185.
- [10] S. Turner, P. Evans, C. Hawkesworth, Ultrafast source-to-surface movement of melt at island arcs from ^{226}Ra – ^{230}Th systematics, *Science* 292 (2001) 1363–1366.
- [11] C.J. Allègre, M. Condomines, Basalt genesis and mantle structure studied through Th isotope geochemistry, *Nature* 299 (1982) 21–24.
- [12] M. Condomines, O. Sigmarsson, Why are so many arc magmas close to ^{238}U – ^{230}Th radioactive equilibrium?, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993) 4491–4497.
- [13] M.K. Reagan, J.D. Morris, E.A. Herrstrom, M.T. Murrell, Uranium series and beryllium isotope evidence for an extended history of subduction modification of the mantle below Nicaragua, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 4199–4212.
- [14] C.J. Hawkesworth, S.P. Turner, F. McDermott, D.W. Peate, P. van Calsteren, U–Th isotopes in arc magmas: implications for element transfer from the subducted crust, *Science* 276 (1997) 551–555.
- [15] J.A. Hoogewerff, M.J. van Bergen, P.Z. Vroon, J. Hertogen, R. Wordel, A. Sneyers, A. Nasution, J.C. Varekamp, H.L.E. Moens, D. Mouchel, U-series, Sr–Nd–Pb isotope and trace-element systematics across an active island arc-continent collision zone: implications for element transfer at the slab-wedge interface, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 1057–1072.
- [16] F. Chabaux, D. BenOthman, J.L. Birck, A new Ra–Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks, *Chem. Geol.* 114 (1994) 191–197.
- [17] W. Hildreth, S. Moorbath, Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile, *Contrib. Mineral. Petrol.* 98 (1988) 455–489.

- [18] M. Condomines, J.-C. Tanguy, V. Michaud, Magma dynamics at Mt Etna: constraints from U-Th-Ra-Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas, *Earth Planet. Sci. Lett.* 132 (1995) 25–41.
- [19] O. Sigmarsson, Short magma chamber residence time at an Icelandic volcano inferred from U-series disequilibria, *Nature* 382 (1996) 440–442.
- [20] G. Zellmer, S. Turner, C. Hawkesworth, Timescales of destructive plate margin magmatism: new insights from Santorini, Aegean volcanic arc, *Earth Planet. Sci. Lett.* 174 (2000) 265–281.
- [21] C.R. Stern, R. Kilian, Role of the subducted slab, mantle wedge and continental crust in the generation of adakites from the Andean Austral Volcanic Zone, *Contrib. Mineral. Petrol.* 123 (1996) 263–281.
- [22] W. van Westrenen, J. Blundy, B. Wood, Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt, *Am. Miner.* 84 (1999) 838–847.
- [23] B.J. Wood, J.D. Blundy, J.A. Robinson, The role of clinopyroxene in generating U-series disequilibrium during mantle melting, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 1613–1620.
- [24] H. Keppler, Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids, *Nature* 380 (1996) 237–240.
- [25] J.M. Brenan, F.J. Ryerson, H.F. Shaw, The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium and lithium during subduction: experiments and models, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 3337–3347.
- [26] T. Ishikawa, E. Nakamura, Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes, *Nature* 370 (1994) 205–208.
- [27] J.H. Davis, D.J. Stevenson, Physical model of source region of subduction zone volcanics, *J. Geophys. Res.* 97 (1992) 2037–2070.
- [28] S. Poli, M.W. Schmidt, H₂O transport and release in subduction zones: experimental constraints on basaltic and andesitic systems, *J. Geophys. Res.* 100 (1995) 22299–22314.
- [29] Y. Tatsumi, Migration of fluid phases and genesis of basaltic magmas in subduction zones, *J. Geophys. Res.* 94 (1989) 4697–4707.
- [30] P. Ulmer, V. Trommsdorff, Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism, *Science* 268 (1995) 858–861.
- [31] M.W. Schmidt, S. Poli, Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation, *Earth Planet. Sci. Lett.* 163 (1998) 361–379.
- [32] J.H. Davies, The role of hydraulic fractures and intermediate-depth earthquakes in generating subduction-zone magmatism, *Nature* 398 (1999) 142–144.
- [33] G.T. Nichols, P.J. Wyllie, C.R. Stern, Subduction zone melting of pelagic sediments constrained by melting experiments, *Nature* 371 (1994) 785–788.
- [34] O. Sigmarsson, Magma transfer time beneath arcs from U-series disequilibria, *J. Conf. Abstr.* 4 (1999) 429.
- [35] E. Stolper, S. Newman, The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas, *Earth Planet. Sci. Lett.* 121 (1994) 293–325.
- [36] H. Iwamori, Transportation of H₂O and melting in subduction zones, *Earth Planet. Sci. Lett.* 160 (1998) 65–80.
- [37] S. Turner, B. Bourdon, C. Hawkesworth, P. Evans, ²²⁶Ra-²³⁰Th evidence for multiple dehydration events, rapid melt ascent and the timescales of differentiation beneath the Tonga-Kermadec island arc, *Earth Planet. Sci. Lett.* 170 (2000) 581–593.
- [38] T. Plank, C.H. Langmuir, Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones, *Nature* 362 (1993) 739–743.
- [39] D. McKenzie, Constraints on melt generation and transport from U-series activity ratios, *Chem. Geol.* 162 (2000) 81–94.
- [40] C.C. Lundstrom, J. Gill, Q. Williams, A geochemically consistent hypothesis for MORB generation, *Chem. Geol.* 162 (2000) 105–126.
- [41] O. Sigmarsson, S. Carn, J.C. Carracedo, Systematics of U-series nuclides in primitive lavas from the 1730–36 eruption on Lanzarote, Canary Island, and implications for the role of garnet pyroxenites during oceanic basalt formations, *Earth Planet. Sci. Lett.* 162 (1998) 137–151.
- [42] J.A. Naranjo, R.S.J. Sparks, M.V. Stasiuk, H. Moreno, G.J. Abay, Morphological, structural and textural variations in the 1988–1990 andesite lava of Lonquimay volcano, Chile, *Geol. Mag.* 129 (1992) 657–678.

Annexe 2

Période	Age	Période de glaciation	Période de réchauffement
Holocène	9.000		
	10.000		Préboréale
Würm	10.500	Dryas 3	
	11.000		Allerod
	11.800	Dryas 2	
	12.500		Bolling
	14.500	Dryas ancien	
	19.000		
	22.500	Heinrich	
	25.000		
		Pleine glaciation	
	120.000		
Eemien			

Frise chronologique simplifiée des périodes de glaciation, déglaciation et réchauffement citées dans cette thèse. Les zones grisées sont les zones peu contraintes.

Annexe 3

	échantillon	U ppm	Th ppm	(²³⁸ U/ ²³² Th)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	
Arbaejarhraun	Roche totale	0,210	0,723	0,881	0,929	1,00	
		0,214	0,731	0,888			
		0,212	0,727	0,886			
		0,209	0,719	0,884			
	Magnétite	0,290	0,998	0,881	0,845	1,01	
		0,289	0,993	0,883			
	"Plagioclases"	0,118	0,327	1,092	0,809	1,04	
		0,123	0,374	1,001			
		0,280	1,458	0,583			
		0,111	0,438	0,771			
		0,111	0,438	0,768			
	"Ferro-magnésiens"	0,499	0,788	1,923	1,952	1,01	
		0,492	0,772	1,931			
	Klif	Lave hôte	0,338	1,034	0,992	1,152	1,00
			0,338	1,034	0,993		
0,341			1,045	0,991			
Roche totale veine		0,950	3,191	0,904	1,086	1,01	
		0,943	3,145	0,910			
		0,947	3,138	0,916			
Apatites		9,499	45,545	0,633	0,805	1,01	
					0,817		
Plagioclases		0,574	1,972	0,884	1,128	1,04	
		0,565	1,958	0,875	1,131		
Ferro-Magnésiens		1,012	3,837	0,800	1,127	1,01	
		1,005	3,827	0,797			
Magnétites		0,686	1,912	1,089	1,018	1,01	
		0,687	1,904	1,095			
Skalamaelifell			0,196	0,581	1,021	1,092	1,01
		0,196	0,580	1,024			
Kappelluhraun	Roche totale	0,135	0,437	0,939	1,158		
	Veine de ségrégation	0,260	0,839	0,940			
Stampahraun		0,128	0,388	0,998	1,164		

Tableau de données relatives au chapitre III.A. On remarque en grisé les mesures effectuées avant la mise en place de l'attaque unique et la cohérence des analyses sur roches totales alors que les mesures sur minéraux montrent clairement des variations.

Annexe 4

	échantillon	U ppm	Th ppm	$(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	(^{226}Ra) dpm/g	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$
Guagua Pichincha	GP-550	1,278	3,612	1,073	0,832	0,737	0,998
		1,270	3,562	1,082		0,752	
	GP-920	1,391	3,464	1,226	0,870	0,785	1,005
		1,396	3,412	1,237	0,870	0,787	
	GP-1660	1,304	3,247	1,219	0,878	0,777	1,006
		1,311	3,247	1,225	0,891	0,769	
	GP-1999	1,303	2,973	1,323	0,915		1,000
		1,299	2,970	1,331			
	GP-2000	1,297	2,967	1,326	0,914	0,842	0,998
	LLLB01	0,519	1,800	0,875	0,900		1,013
Nevado de Longavi	LL37	0,523	1,815	0,874	0,889		1,001
					0,893		
	LLINC01	0,310	1,005	0,936	0,882		1,001
		0,310	1,005	0,936			
	MDCP01	0,244	0,767	0,965	0,952		
		0,244	0,768	0,965			
	POMEZ04	0,565	1,968	0,871	0,881		1,058
	LCBS01	0,293	1,118	0,795	0,872		1,006
		0,291	1,088	0,813			
	LL-1650	0,557	1,561	1,084	0,912	0,396	
Llaima	LL-1751	0,408	1,137	1,088	0,893	0,294	
		0,407	1,130	1,092	0,909		
	LL-1957	0,468	1,378	1,030	0,855	0,365	
Hudson	Hud-Ponce	1,335	5,469	0,741	0,799	0,578	
		1,341	5,498	0,740			
	Hud-Coulée	0,700	2,852	0,745			

Tableau de données relatives au chapitre III.B.

Résumé

Par le biais d'analyses précises des déséquilibres radioactifs des séries de l'uranium, permises par des améliorations effectuées aussi bien au niveau de l'acquisition des données par spectrométrie de masse qu'au niveau de la qualité de la chimie, deux grandes questions ont été abordées et des réponses au sujet des périodes de glaciation en Islande et la pétrogenèse des laves Andines ont été proposées.

Deux méthodes ont été utilisées pour permettre la datation de coulées de laves de la péninsule de Reykjanes et de l'île d'Heimaey, en Islande, directement en rapport avec les périodes de déglaciation ou de réchauffement autour de la dernière période glaciaire. Une méthode originale basée sur l'utilisation des veines de ségrégation présentes dans les coulées de laves a été mise au point. Cet objet géologique particulier permet de s'affranchir des xénocristaux lors de l'application de la méthode de l'isochrone interne dans le système ^{238}U - ^{230}Th , du fait même de son mode de formation. Grâce à cette méthode et à son utilisation sur une coulée de lave de la région de Reykjanes et une coulée au nord de l'île d'Heimaey des contraintes sont apportées à la fois sur la géologie quaternaire de la région de Reykjavik et sur l'âge de la fin de la glaciation de Würm sur l'île d'Heimaey. En parallèle, l'homogénéité des laves historiques et holocènes de la péninsule de Reykjanes, en ce qui concerne les rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et Th/U, a permis de dériver dans le temps le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) pour déterminer l'âge de coulées datant de la période glaciaire. Ainsi il a été confirmé que l'excursion magnétique enregistrée dans la coulée de Skálamælifell est très probablement la même que celle de Laschamp-Olby et qu'à cette époque (environ 48.000 ans) le glacier, recouvrait la péninsule de Reykjanes. Par cette même méthode l'étendue du glacier a également été contrainte par la datation d'un bouclier de picrite aux environs de 22.000 ans, âge, pourtant en pleine glaciation, où la péninsule devait être libre de toute chape de glace.

Dans un deuxième temps, la pétrogenèse des laves de l'arc Andin a été contrainte dans le temps et l'espace. Des excès quasiment systématiques de ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th dans les laves des zones volcaniques australes, sud et nord des Andes (AVZ, SVZ et NVZ) nous renseignent sur le temps de remontée des magmas après leur formation qui est nécessairement rapide (moins de 8.000 ans pour conserver ces déséquilibres). Un lien a également pu être fait entre l'activité éruptive et les excès de ^{238}U (et dans une moindre mesure ^{226}Ra) par rapport à ^{230}Th . Cette observation suggère que les volcans les plus actifs (Villarrica et Llaima pour la SVZ) sont ceux dont la source est la plus enrichie en fluides, provenant de la plaque subduite et des sédiments qui la couvrent, lors de la fusion partielle du coin de manteau et que les déséquilibres nous renseignent sur le contexte géodynamique à l'échelle régionale. Enfin l'étude plus fine de volcans particuliers (Nevado de Longavi (SVZ) et Guagua Pichincha (NVZ)), suggère que les déséquilibres radioactifs des séries de l'uranium enregistrent l'évolution d'un volcan. Ainsi l'histoire complexe du Nevado de Longavi peut être appréhendée par cette approche et les signaux particuliers de ce volcan peuvent être traduits en terme de variation de fusion partielle de la source, cristallisation fractionnée ou contamination crustale. Dans le cas du Guagua Pichincha c'est la source du volcanisme adakitique qui pourra être discutée grâce à l'étude des excès de ^{238}U et ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th et un modèle de formation d'adakites par fusion partielle du coin de manteau hydraté puis cristallisation de grenat à haute pression sera proposé.

Abstract

Thanks to precise analyses of uranium series radioactive disequilibria, permitted by improvements of mass spectrometry data acquisition and optimization of chemistry, two questions were tackled and answers about the periods of glaciation in Iceland and the petrogenesis of andean lavas were proposed.

Two methods were used to date lava flows from the Reykjanes peninsula and the island of Heimaey, in Iceland, directly linked to the periods of deglaciation or reheating around the last ice age. An original method based on the use of segregation veins present in the lava flows has been developed. Thanks to the formation of this particular geological object this methods permits to be freed from xenocrysts when using the internal isochron method in the ^{238}U - ^{230}Th system. Using this method some constraints are brought both on the quaternary geology of the area of Reykjavik and on the age of the end of the Würm glaciation on Heimaey. In parallel, due to the homogeneity of the historical and Holocene lavas of the Reykjanes peninsula, regarding the ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) and Th/U ratios, it is possible to derive the ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratio in time to determine the age of lava flows installed during the ice age. Thus we confirmed that the magnetic excursion recorded in the Skálamælifell lava flow is most probably the same one as that of Laschamp-Olby and that at this time (approximately 48.000 years) the Reykjanes peninsula was entirely covered with a glacier. Thanks to this method the extent of the glacier was also constrained by dating of a picritic shield around 22.000 years, thus the peninsula has to be free of any ice cap despite the fact that glaciation is the most intense around this time.

Then andean arc magmas petrogenesis was constrained in time and space. Almost systematic excesses of ^{226}Ra compared to ^{230}Th in lavas of austral, southern and northern volcanic zones of the Andes (AVZ, SVZ and NVZ) constrain the ascending time from the source to the surface after their formation which is necessarily fast (less than 8.000 years to preserve these disequilibria). We show that eruptive activity and excesses of ^{238}U (and to a lesser extent ^{226}Ra) compared to ^{230}Th are linked. This observation suggests that the most active volcanoes (Villarrica and Llaima for the SVZ) are those whose source is enriched in fluids, coming from the subducted plate and sediments which cover it, during partial melting of the mantle wedge and that radioactive disequilibria tell us about the geodynamic context on a regional scale. Finally a more precise study of particular volcanoes (Nevado de Longavi (SVZ) and Guagua Pichincha (NVZ)), suggests that uranium series disequilibria record the evolution of a volcano in time. Thus the complex history of Nevado de Longavi and the particular signals of this volcano can be translated in term of variation of partial melting degree of the source, fractional crystallization or crustal contamination. In the case of Guagua Pichincha volcano, the adakitic source of the volcanic activity could be discussed thanks to the study of ^{238}U and ^{226}Ra excesses compared to ^{230}Th and a model of adakites formation by partial melting of an hydrated mantle wedge followed by fractional crystallization of garnet at high pressure will be proposed.